

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA STROJNÍ

Katedra materiálů



**MODIFIKACE VLASTNOSTÍ POVRCHŮ RŮZNÝCH
MATERIÁLŮ POMOCÍ
ORGANICKO-ANORGANICKÝCH VRSTEV**

disertační práce

Mgr. Veronika Zajícová

Liberec 2011

TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

Department of Material Science



**MODIFICATION OF SURFACE PROPERTIES OF VARIOUS
MATERIALS BY ORGANIC-INORGANIC COATINGS**

dissertation thesis

Mgr. Veronika Zajícová

Liberec 2011

FAKULTA STROJNÍ

OBOR 3911V011

MATERIÁLOVÉ INŽENÝRSTVÍ

**MODIFIKACE VLASTNOSTÍ POVRCHŮ RŮZNÝCH
MATERIÁLŮ POMOCÍ
ORGANICKO-ANORGANICKÝCH VRSTEV**

ŘEŠITEL: Mgr. Veronika Zajícová

ŠKOLITEL: Doc. Ing. Petr Exnar, CSc.

Forma studia: prezenční

Školící pracoviště: KMT FS TU v Liberci

Školitel specialista: Mgr. Irena Šlamborová, Ph.D.

Rozsah práce

Počet stran textu: 135

Počet obrázků: 64

Počet tabulek: 16

Počet grafů: 16

Počet příloh: 5 v tištěné podobě

8 v elektronické podobě na přiloženém CD

Prohlášení

Prohlašuji, že doktorskou práci na téma „Modifikace vlastností povrchů různých materiálů pomocí organicko-anorganických vrstev“ jsem vypracovala samostatně s vyznačením všech pramenů a spoluautorství. Použitou literaturu a podkladové materiály uvádím v přiloženém seznamu literatury. Souhlasím se zveřejněním disertační práce dle zákona č. 111/1998 Sb., ve znění pozdějších předpisů. Byla jsem seznámena s tím, že na moji práci se vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, ve znění pozdějších předpisů.

V Liberci dne 31.3.2011

.....
podpis

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala svému školiteli doc. Ing. Petru Exnarovi, CSc. za odborné vedení při realizaci disertační práce, podnětné rady a připomínky, trpělivost, přátelský a přívětivý přístup. Děkuji své školitelce specialistce Mgr. Ireně Šlamborové Ph.D., díky které jsem získala cenné zkušenosti v oboru mikrobiologie.

Mé poděkování patří také dalším lidem za jejich neocenitelnou a odbornou pomoc, rady a cenné připomínky. Tímto děkuji skupině pod vedením Dr. Michela Wong Chi Mana, jejíž součástí jsem měla možnost být po celou dobu stáže na Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier Francie. Velice děkuji Ing. Martě Horákové Ph.D. a Ing. Jiřímu Cermanovi Ph.D. pracovníkům Katedry materiálů Fakulty strojní Technické univerzity v Liberci, všem pracovníkům Katedry chemie Fakulty přírodovědně-humanitní a pedagogické Technické univerzity v Liberci za jejich vstřícný a přívětivý přístup, zejména pak Ing. Janě Müllerové Ph.D.

Děkuji své rodině za obrovskou podporu a pomoc během celého mého studia.

Anotace

Byly připraveny organicko-anorganické soly a z nich hybridní vrstvy na bázi TMSPM (3-(trimethoxysilyl)propyl methakrylát) - TEOS (tetraethoxysilan) metodou sol-gel. Po nanesení solů na různé substráty (skla, korund, plasty, kovy, textilie) byly vrstvy tepelně zpracovávány při teplotě 90 °C radikálovou polymerizací s BPO (dibenzoylperoxid) nebo při teplotě 150 °C tepelnou polymerizací. Vlastnosti připravených solů a vrstev byly sledovány pomocí IR spektroskopie, AFM, SEM a optické mikroskopie. U hybridních vrstev byly stanoveny indexy lomu, tloušťka, oděruvzdornost a chemická odolnost. Pomocí dusíkové adsorpce bylo potvrzeno, že připravené hybridní vrstvy obsahují mezopóry, které omezují jejich použití v podobě antikoročních vrstev na kovy.

Dále byly připraveny nanokompozitní hybridní vrstvy s imobilizovanými organickými barvivy nebo nanočásticemi oxidu titaničitého. Hybridní vrstvy s imobilizovanými organickými barvivy byly určeny pro barevné úpravy polypropylenových textilií. Jejich vlastnosti (chemická odolnost, tepelná stálost a stálost na světle) byly testovány ve spolupráci s Katedrou textilní chemie Fakulty textilní TUL. U nanokompozitních hybridních vrstev s nanočásticemi oxidu titaničitého byla stanovena odolnost proti oděru, fotokatalytická aktivita a především jejich antibakteriální vlastnosti. Zjištěné výrazné antibakteriální účinky připravených vrstev nabízí velmi perspektivní možnost aplikačního využití vrstev v podobě antibakteriálních povlaků na různé povrchy a materiály v nemocnicích nebo v sociálních zařízeních. Vrstvy efektivně působí proti různým druhům bakterií, zejména pak proti velice nebezpečnému celosvětově rozšířenému patogennímu bakteriálnímu kmeni MRSA (Methycilin Rezistentní Staphylococcus Aureus).

Klíčová slova: metoda sol-gel, organicko-anorganický polymer, hybridní vrstva, polymerizace, nanokompozitní vrstva, oxid titaničitý, antibakteriální vrstva.

Annotation

The organic-inorganic sols and the hybrid coatings on the base of TMSPM (3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate) - TEOS (Tetraethoxysilane) were prepared by sol-gel method. After depositing of sols on the different types of substrates (glass, corundum, plastics, metals, textiles), hybrid coatings were heat treated at 90 °C/ 3 h by radical polymerization using BPO (benzoyl peroxide) as the catalyst or they were heat treated at 150 °C/ 3 h by thermal polymerization. Properties of prepared sols and coatings were observed by IR spectroscopy, SEM, AFM and optical microscopy. The refractive index, thickness, abrasion resistance and chemical resistance of hybrid coatings were determined. The nitrogen adsorption confirmed the existence of mesopores in the hybrid coatings. The presence of mesopores in the coatings limits their application, prepared coatings are not suitable as protective anticorrosive coatings on metals.

Furthermore, the nanocomposite hybrid coatings with immobilized organic dyes or nanoparticles of titanium dioxide were prepared. The hybrid coatings with immobilized organic dyes were used for coloured arrangements of polypropylene textiles. Properties of coloured coatings (chemical resistance, thermal stability and light stability) were tested in collaboration with the team at Department of Textile Chemistry, Faculty of Textile Engineering TUL. The hybrid coatings with immobilized titanium dioxide nanoparticles were tested for the abrasion resistance, photocatalytic activity and antibacterial activity. An excellent antibacterial activity of prepared nanocomposite coatings offers perspective possibility to applicate these coatings on different types of surface and materials in hospitals, or social facilities. Prepared coatings perform well against different types of bacteria, especially against very dangerous worldwide extensive pathogenic bacterial strain MRSA (Methycilin Resistant Staphylococcus Aureus).

Key words: sol-gel method, organic-inorganic polymer, hybrid coating, polymerization, nanocomposite coating, titanium dioxide, antibacterial coating.

Annotation

Es wurden organisch-anorganische Sol und aus ihnen Hybridschichten auf der Basis TMSPM (3-(Trimethoxysilylpropyl) methacrylat) – TEOS (Tetraethoxysilan) durch die Sol-Gel-Methode vorbereitet. Nach dem Auftragen der Sol auf verschiedene Substrate (Glas, Korund, Plastik, Metalle, Textilien) wurden die Schichten thermisch bei einer Temperatur von 90 °C/ 3 S durch eine radikale Polymerisierung mit BPO (Benzoylperoxid) oder bei einer Temperatur von 150 °C/ 3 S durch eine thermische Polymerisierung bearbeitet. Die Eigenschaften der vorbereiteten Sol wurden mit Hilfe der IR-Spektroskopie, AFM, SEM und der optischen Mikroskopie beobachtet. Bei den Hybridschichten wurden Bruchindexe, Dicke, Reibfestigkeit und die chemische Widerstandsfähigkeit festgelegt. Mit Hilfe der Stickstoffabsorption wurde bestätigt, dass die vorbereiteten Hybridschichten Mesoporen enthalten, welche deren Gebrauch in Form von antikorrosiven Schichten auf Metallen beeinträchtigen.

Weiterhin wurden Nanokomposithybridschichten mit immobilisierten organischen Farbstoffen oder Nanoteilchen von Titandioxid vorbereitet. Die Hybridschichten mit immobilisierten organischen Farbstoffen wurden für die farbliche Bearbeitung von Polypropylen-textilien bestimmt. Deren Eigenschaften (chemische Widerstandsfähigkeit, Temperaturbeständigkeit und Lichtbeständigkeit) wurden in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Textilchemie der Textildakultät der TUL getestet. Bei den Nanokomposithybridschichten mit Nanoteilchen von Titandioxid wurden die Reibebeständigkeit, die fotokatalytische Aktivität und vor allem deren antibakterielle Wirkung getestet. Die ermittelten bedeutsamen antibakteriellen Wirkungen der vorbereiteten Schichten bieten eine Erfolg versprechende Möglichkeit einer abwendungstechnischen Verwendung der Schichten in Form von Schutzbeschichtungen auf verschiedenen Oberflächen und Materialien in Krankenhäusern, oder in soziale Einrichtungen. Die Schichten wirken effektiv auf verschiedene Arten von Bakterien, besonders gegen den sehr gefährlichen weltweiten verbreiteten pantogenbakteriellen Stamm MRSA (Multi-resistenter Staphylococcus aureus).

Schlüsselwörter: Sol-Gel-Methode, organisch-anorganisches Polymer, Hybridschicht, Polymerisierung, Nanokompositschicht, Titandioxid, Antibakterielleschicht.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AEAPS	3-(2-Aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilan
AFM	Mikroskopie atomových sil (Atomic Force Microscopy)
AIBN	N,N-azobis(isobutyronitril)
AO7	Acid orange 7 (organické barvivo)
APS	3-Aminopropyltrimethoxysilan
BET	Metoda stanovení měrného povrchu BET (Brunauer, Emmett, Teller)
BHP	Fotochemické vypalování (Photochemical Hole Burning)
BJH	Metoda stanovení distribuce velikosti pórů BJH (Barrett, Joyner, Halenda)
BPO	Dibenzoylperoxid
β-CD	β-cyklodextrin
CERAMERs	Ceramic polymers
CVD	Chemická depozice z plynné fáze (Chemical Vapour Deposition)
DMA	Dimethakrylát
DMSO	Dimethylsulfoxid
DRS	Dielektrická relaxační spektroskopie
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
FP	Fakulta přírodovědně-humanitní a pedagogická
FPT	Fakulta priemyselných technológií Púchov
FS	Fakulta strojní
FT	Fakulta textilní
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy)
GPTMS	3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan
IPA	Izopropylalkohol
JIP	Jednotka intenzivní péče
KMT	Katedra materiálů
KCH	Katedra chemie
KSP	Katedra strojírenské technologie

KTC	Katedra textilní chemie
MAPTS	γ -Methakryloxypropyltrimethoxysilan (jiný název pro TMSPM 3-(trimethoxysilyl)propyl methakrylát)
MBI	Merkaptobenzimidazol
MBT	2-Merkaptobenzothiazol
MMA	Methylmethakrylát
MPTMS	γ -Merkaptopropyltrimethoxysilan
MRSA	Methycilin Rezistentní Staphylococcus Aureus
MTES	Methyltriethoxysilan
MTMS	Methyltrimethoxysilan
MU	Masarykova univerzita Brno
NMR	Nukleární magnetická resonance
ORMOSILs	Organically modified silicates
ORMOCERs	Organically modified ceramics
PEG	Polyethylenglykol
PEO	Polyethylenoxid
PHS	Diethylfosfonatoethyltriethoxysilan
PMMA	Polymethylmethakrylát
POLYCERAMs	Polymeric ceramic materials
PP	Polypropylen
PTMS	Fenyltrimethoxysilan
PVD	Fyzikální depozice z plynné fáze (Physical Vapour Deposition)
Ra	Střední hodnota drsnosti povrchu (získáno z AFM)
SAXS	Rozptyl rentgenova záření pod malými úhly (Small-Angle X-ray Scattering)
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie (Scanning Electron Microscopy)
SNAP	Sebe-zabudovávání částic (Self-Assembled Nanophase Particle)
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
TEOS	Tetraethoxysilan (jiný název tetraethylorthosilikát)
TEVS	Triethoxyvinylsilan
TMOS	Tetramethoxysilan (jiný název tetramethylorthosilikát)
TMSPM	3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylát, v literatuře také jako MPTMA, TMSM, nebo MSMA

TPA	Dvoufotonová absorpce (Two Photon Absorption)
TUL	Technická univerzita v Liberci
ÚMCH AV ČR	Ústav makromolekulární chemie Akademie věd ČR, Praha
ÚOCHB AV ČR	Ústav organické chemie a biochemie Akademie věd ČR, Praha
UV-A	Ultrafialové záření typu A (315 – 380 nm)
UV-VIS	Viditelná a blízká ultrafialová oblast spektra
VTMS	Vinyltrimethoxysilan
XPS	Rentgenová fotoemisní spektroskopie (X-Ray Photoemission Spectroscopy)
k	Molární poměr $k = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{SiO}_2]$
n₁	Index lomu prostředí, na které dopadá záření (hybridní vrstva)
n₂	Index lomu prostředí, ze kterého dopadá záření (vzduch)
ρ	Činitel odrazu

OBSAH

1	ÚVOD.....	16
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	17
2.1	Metody sol-gel a jejich základní charakteristika	17
2.1.1	Vývoj metod sol-gel od Ebelmena k prvním hybridním materiálům	17
2.1.2	Využití metod sol-gel.....	19
2.1.3	Termíny sol a gel	20
2.2	Charakteristika organicko-anorganických hybridních materiálů	21
2.2.1	Typy prekurzorů používaných k syntéze hybridních materiálů	21
2.2.2	Příprava hybridních materiálů	23
2.3	Vlastnosti hybridních materiálů ve formě vrstev	26
2.3.1	Adheze a mechanická odolnost	26
2.3.2	Praskání a dekoheze	26
2.3.3	Antistatické účinky	27
2.3.4	Hydrofobicita a hydrofilicita	29
2.3.5	Optické vlastnosti	32
2.4	Aplikace hybridních materiálů a vrstev	33
2.4.1	Antikorozní ochrana kovových substrátů	33
2.4.1.1	Ocelové substráty.....	35
2.4.1.2	Hliníkové substráty	39
2.4.1.3	Měděné substráty	42
2.4.1.4	Hořčíkové substráty	42
2.4.2	Mikroelektronika a optika	43
2.4.2.1	Litografie ve 3D provedení	45
2.4.3	Textilní průmysl	46
2.4.4	Medicína.....	47
2.5	Nanokompozitní hybridní materiály	49

2.5.1	Barevné nanokompozitní hybridní materiály	49
2.5.1.1	Aplikace barevných nanokompozitních hybridních materiálů.....	50
2.5.2	Nanokompozitní hybridní materiály s nanočásticemi TiO ₂	51
2.5.2.1	Význam a charakteristika TiO ₂	53
2.5.2.2	Aplikace nanokompozitních hybridních materiálů s nanočásticemi TiO ₂	54
3	CÍLE PRÁCE.....	55
4	POUŽITÉ EXPERIMENTÁLNÍ METODY	56
4.1	Metoda sol-gel	56
4.2	Infračervená spektroskopie	57
4.3	Nukleární magnetická resonance	58
4.4	Rastrovací elektronová mikroskopie	58
4.5	Mikroskopie atomárních sil.....	59
4.6	Spektrofotometrie ve viditelné a blízké ultrafialové oblasti	60
4.7	Stanovení měrného povrchu a porozity vrstev	60
4.8	Stanovení fotokatalytické aktivity vrstev	61
4.9	Testování oděruvzdornosti vrstev	62
4.10	Testování antibakteriálních účinků vrstev	63
5	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST, VÝSLEDKY A DISKUZE	64
5.1	Příprava výchozích solů	64
5.1.1	Použité chemikálie a obecný postup přípravy solů	64
5.1.2	Optimalizace solů připravených pouze z TMSPM.....	65
5.1.3	Optimalizace solů série TMSPM - TEOS	69
5.1.4	Optimalizace doby předpolymerizace solu	71
5.1.5	Dokončení polymerizace solu a vznik hybridního materiálu (vrstvy).....	76
5.1.6	Tepelná odolnost připraveného hybridního materiálu (vrstvy)	77
5.2	Studium vlastností připravených hybridních vrstev	80
5.2.1	Substráty použité pro nanášení vrstev	80

5.2.2	Předúprava substrátů před nanášením vrstev	80
5.2.3	Kvalita povrchu připravených hybridních vrstev	81
5.2.3.1	Světelná a rastrovací elektronová mikroskopie	81
5.2.3.2	AFM mikroskopie	85
5.2.4	Porozita hybridního materiálu (vrstvy)	87
5.2.5	Tloušťka a index lomu hybridních vrstev	88
5.2.6	Chemická odolnost hybridních vrstev	90
5.2.7	Oděruvzdornost hybridních vrstev	92
5.3	Barevné nanokompozitní hybridní vrstvy	94
5.3.1	Příprava barevných vrstev	94
5.3.2	Vlastnosti připravených barevných vrstev	96
5.4	Nanokompozitní hybridní vrstvy s nanočásticemi TiO ₂	97
5.4.1	Příprava nanokompozitních hybridních vrstev	97
5.4.2	Kvalita povrchu a oděruvzdornost nanokompozitních hybridních vrstev	100
5.4.2.1	Rastrovací elektronová a AFM mikroskopie	100
5.4.2.2	Oděruvzdornost nanokompozitních hybridních vrstev	103
5.4.3	Fotokatalytická aktivita nanokompozitních hybridních vrstev	105
5.4.4	Antibakteriální účinky nanokompozitních hybridních vrstev	107
5.4.4.1	Postup testování nanokompozitních hybridních vrstev	108
5.4.4.2	Výsledky testování nanokompozitních hybridních vrstev	110
5.4.4.3	Inhibice bakteriálního kmene Staphylococcus Aureus	112
5.4.4.4	Inhibice bakteriálního kmene MRSA	116
5.4.4.5	Shrnutí výsledků bakteriologie	119
6	SOUHRN DOSAŽENÝCH VÝSLEDKŮ	120
7	ZÁVĚR.....	122
8	LITERATURA.....	124
9	PUBLIKAČNÍ ČINNOST	132

9.1	Publikace v impaktovaných odborných časopisech	132
9.2	Ostatní publikace	132
9.3	Prezentace na konferencích	133
9.4	Patenty	134
10	GRANTY	135
11	PŘÍLOHY	136
12	PŘÍLOHY POUZE NA CD	146

1 ÚVOD

Současný materiálový výzkum je možné podle používaných metod přípravy rozdělit na tzv. suché a mokré procesy, metoda sol-gel je hlavním představitelem „mokrých“ procesů. Z výrobního hlediska je zároveň typickým příkladem flexibilní aplikace s mimořádně vysokou přidanou hodnotou tzv. „know how“. Pomocí metody sol-gel je možné připravit speciální nekovové materiály (organicko-anorganické materiály, nanokompozitní materiály aj.) modifikující fyzikální a chemické vlastnosti povrchů různých substrátů. V současné době se proto význam této metody stále zvyšuje.

Po čistě anorganických materiálech jsou druhou velkou skupinou materiálů připravovanou metodami sol-gel organicko-anorganické hybridní materiály typu ORMOCER, které se v různých formách používají jak v každodenním životě (ochranné antikoroziční nátěry, zubní výplně aj.), tak i v nejvyspělejších hi-tech technologiích (baterie s hybridními elektrolyty, optoelektronika). Mezi velmi zajímavé aplikace ORMOCERových materiálů patří například konzervace památek ze skla, keramiky a bronzů. V automobilovém průmyslu se hybridní materiály v podobě ochranných vrstev používají například na čelní skla, u nichž zamezují také opocování.

Další poměrně velkou skupinou materiálů připravovanou metodami sol-gel jsou nanokompozity, zvláště ve formě vrstev. Nanokompozitní hybridní vrstvy mohou obsahovat ve svých sítích různými typy interakcí imobilizované organické molekuly (barviva), nebo nanočástice různých oxidů. Tyto vrstvy se používají v celé řadě aplikací, například pomocí barevných nanokompozitních hybridních vrstev typu Decosil je možné barvit užitkové sklo na libovolný a zároveň reprodukovatelný odstín. Hybridní vrstvy obsahující nanočástice TiO_2 se používají pro sanitární keramiku (antibakteriální efekt), nebo při výrobě plastových automobilových čelních i reflektorových skel, která jsou díky přítomnosti nanočástic TiO_2 mnohem odolnější proti poškrábání než sklo.

Předložená disertační práce navazuje na výsledky diplomové práce Hanušové [1], která se věnovala přípravě hybridních vrstev na bázi TEVS a TMSPM a jejich vlastnostmi. Disertační práce je zaměřena na studium přípravy a vlastností organicko-anorganických hybridních materiálů na bázi TMSPM (3-(trimethoxysilyl)propyl methakrylát) ve formě vrstev nanesených různými metodami na různé substráty a na přípravu nanokompozitních organicko-anorganických materiálů (vrstev) s organickými molekulami (barvivy) nebo anorganickými nanočásticemi (oxid titaničitý) metodou sol-gel a studium jejich vlastností.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Metody sol-gel a jejich základní charakteristika

Metody sol-gel lze stručně charakterizovat jako speciální proces výroby skla a keramiky při pokojové, nebo jen mírně zvýšené teplotě. To je v přímém protikladu k tradičním metodám výroby skla a keramiky, využívajícím teplot často vysoce přes 1000 °C. Zvláště vzhledem k mnohostranným praktickým aplikacím se metody sol-gel staly samostatnou a velmi obsáhlou disciplínou, doloženou početnými knižními publikacemi [2-6] a referáty [7-9]. Tématice metod sol-gel je také věnováno prestižní mezinárodní periodikum [10]. Neméně četné jsou i mezinárodní vědecké a technologické aktivity v této oblasti [11], existuje řada mezinárodních konferencí zahrnujících metody sol-gel. Před 28 lety byla založena série konferencí „International Sol-Gel Workshop“, konaných nyní každý lichý rok [12].

Existuje i speciální portál „The Sol-Gel Gateway“ [13], který sleduje celou oblast sol-gel výzkumů a aplikací. Navíc v roce 2003 byla založena „International Sol-Gel Society“ [14], sdružující všechny zájemce o tuto tematiku a spravující velmi obsáhlou databázi užitečných informací.

2.1.1 Vývoj metod sol-gel od Ebelmena k prvním hybridním materiálům

Počátek zájmu o metody sol-gel lze položit do první poloviny devatenáctého století, kdy Ebelmen a Graham roku 1845 publikovali své studie o silikagelu, jak uvádí ve svých pracích například Hench [7], Dimitriev a kol. [15], nebo Jesenák [16]. Již v této době bylo známo, že TEOS (tetraethoxysilan), poskytuje hydrolyzou v kyselém prostředí a vysušením produkt připomínající sklo. Jesenák [16] ve své práci také zmiňuje rok 1860, kdy Mendělejev upozornil na možnost tvorby polysiloxanů z roztoku H_4SiO_4 , vznikajících v důsledku hydrolyzy SiCl_4 . Aby se však u tehdejších produktů zabránilo prasklinám a dalším defektům, bylo nutno používat extrémně pomalé sušení (rok a více) [7]. Právě z tohoto důvodu nenašly metody sol-gel po dlouhou dobu praktické využití a zájem o sol-gel problematiku polevil. S výjimkou „Liesegang rings“ [7], které přitahovaly pozornost fyzikálních a koloidních chemiků, byl zájem o metody sol-gel až do poloviny dvacátého století velmi malý. Roku 1939 však Geffcken a Berger [17] patentovali výrobu anorganických oxidických vrstev na bázi TiO_2

metodou sol-gel nanosených na skla pomocí metody dip-coating. Jednalo se o reflexní vrstvy určené pro optické účely.

Skutečná renesance zájmu o metody sol-gel nastala až v 50., 60. a na počátku 70. let minulého století, kdy řada autorů, například Roy [18-20] nebo McCarthy a kol. [21] využila této techniky pro výrobu prášků oxidů Al, Si, Ti nebo Zr unikátních svoji chemickou homogenitou, nedosažitelnou klasickými výrobními postupy. V téže době Stober a kol. [22] zjistili, že použití vodného amoniaku pro hydrolyzu TEOS dovoluje řídit průběh metody sol-gel. Bylo prokázáno, že velikost vznikajícího sférického silikagelu je funkcí počáteční koncentrace vody i amoniaku, použitého Si-alkoxidu, alkoholu a teploty. Těchto principů bylo následně využito pro přípravu a výrobu velkého množství koloidních anorganických prášků s definovanou morfologií i velikostí částic. Tak se metody sol-gel staly běžnými při výrobě anorganických materiálů (oxidů, hydroxidů, uhličitánů, sulfidů, kovů a řady speciálních materiálů) ve formě prášků [23-26].

V 70. letech minulého století se rychle rozšířila další oblast průmyslové aplikace metod sol-gel, a to výroba tenkých anorganických optických vrstev na okenní skla. Tenké anorganické optické (reflexní a později také antireflexní) vrstvy nanosené na ploché stavební sklo se staly z hlediska objemu výroby největší komoditou vyráběnou metodou sol-gel. K nejznámějším reflexním vrstvám se řadí vrstvy typu IROX nebo Calorex, které byly připraveny z oxidu titaničitýho s přidavkem paladia [27]. Naproti tomu první antireflexní vrstvy byly připraveny střídáním vrstev oxidů titaničitýho a křemičitýho, přičemž vnější vrstva byla tvořena oxidem křemičitým. Příkladem antireflexních vrstev je produkt Amiran [28]. Vrstvy s optickými vlastnostmi však nejsou jedinou aplikací anorganických vrstev. V současné době existuje celá řada aplikací těchto vrstev, např. vrstvy určené k chemické nebo mechanické ochraně substrátů [29], nebo vrstvy s elektrickými funkcemi. Jedny z prvních vodivých vrstev připravených metodou sol-gel vznikly kombinací In_2O_3 a SnO_2 (označovány jako ITO). Vrstvy byly průhledné a byly určeny zejména pro displeje, nebo solární články [30]. V neposlední řadě nesmíme opomenout také katalytické vrstvy a vrstvy se speciálními funkcemi. V současnosti se vývoji vrstev na bázi TiO_2 s fotokatalytickými účinky věnuje značná pozornost [31,32]. Mezi speciální vrstvy se již řadí také organicko-anorganické hybridní vrstvy, které lze polymerizovat nejen pomocí tepla, ale také pomocí radikálových katalyzátorů nebo UV záření. Tyto typy vrstev našly uplatnění například ve fotolitografii [33,34] nebo jako ochranné vrstvy [29]. S organicko-anorganickými hybridními vrstvami se však již posouváme k poslednímu desetiletí 20. století.

Moderní historie metod sol-gel spadá do období počátku 90. let 20. století. V tomto období nastal obrovský rozvoj metod přípravy organicko-anorganických hybridních materiálů [35]. Specialistům z Fraunhofer-Institut für Silicatiforschung (ISC) ve Würzburgu se jako prvním podařilo připravit hybridní organicko-anorganický materiál pod názvem ORMOCER (ORganically MOdified CERamic) [11]. Podobným materiálem je též ve vědeckém světě známé hybridní organicko-anorganické sklo ORMOSIL (ORganically MOdified SILicate) [36]. Od anorganických a hybridních materiálů vede již přímá cesta k řadě důležitých výrobků a technologií jako jsou například: skleněná a keramická vlákna, optické vlnovody, brusné prášky, nejružnější vrstvy a povlaky [7].

2.1.2 Využití metod sol-gel

Motivací pro využití metod sol-gel je především vysoká čistota a homogenita produktů i podstatně nižší teplota používaná při výrobě. Nejen proto jsme svědky obrovského rozmachu metod sol-gel v posledních 20-30 letech. Důvodů lze jmenovat hned několik. Jedním z nich je nepochybně pokrok v samotné metodě sol-gel a hloubce jejího poznání. Tento fakt přímo souvisí s využitím pokročilých analytických technik jako je nukleární magnetická resonance (NMR), rozptyl rentgenových paprsků pod malým úhlem (Small-Angle X-ray Scattering SAXS), Ramanova spektroskopie, rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS), diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC), dielektrická relaxační spektroskopie (DRS) a řada dalších, které byly vyvinuty nebo rozvinuty v posledních třiceti letech.

Zmíňme se jen o pokrocích, dosažených v samotné metodě sol-gel. Základním problémem je vznik trhlin a ostatních poruch, přičemž vážnost tohoto problému rychle roste s tloušťkou vrstvy. Pro ilustraci vrstvy silnější než 1 μm představují pro klasickou metodu sol-gel vážný problém. K jeho překonání je nezbytné přesné řízení podmínek každého z uvedených stupňů metody sol-gel: a) postup míchání jednotlivých komponent v reakční směsi, b) chemická stabilizace a zrání reakční směsi i vznikajícího produktu vlivem probíhající hydrolyzy a polykondenzace, c) zhutnění produktu sušením a následným tepelným zpracováním nebo pomocí UV záření aj. [7].

Používaných metod sol-gel je vzhledem k jejich technologickému významu velké množství. Některé z nich budou diskutovány v teoretické části. Na tomto místě zmiňuji pouze jedinou, pro kterou se používá název rychlá sol-gel technologie „fast sol-gel technology“ [37]. Autor této přehledné práce definuje „rychlou sol-gel technologii“ jako metodu přípravy

„silných tenkých“ vrstev (1 μm až stovky μm), které se při přípravě nesrážejí, nepraskají a obsahují málo residuální organické hmoty (okolo 20 %). Vlastní metoda je velmi rychlá (několik minut) a následuje vytvrzení (tepelné – několik hodin, UV – několik minut). Vzniklý materiál má výborné optické a adhesivní vlastnosti, navíc je tepelně stálý. Vychází se ze směsi alkylalkoxysilanů a tradičních alkoxidů. V naprosté většině případů se pracuje v uzavřených nádobách bez přídavku alkoholu. Cílem je provést reakci všech použitých výchozích látek a odstranění většiny nežádoucích produktů (voda, alkoholy) před vytvořením gelu. Získaný materiál je stále „roztokem“, byť obsahujícím pouze okolo 4 % kapalné fáze. Výsledkem je viskózní pryskyřice, kterou lze dále zpracovat vytvrzením ve formách, nebo zředit a dlouhodobě skladovat [37]. Do stavu finálního výrobku se převede vytvrzením zvýšenou teplotou či UV zářením, čemuž může předcházet tvorba vrstev známými technikami (dip-coating a spin-coating, viz kapitola 4.1). V principu lze takto připravit produkty s vlastnostmi plynule přecházejícími od silikonové pryže až ke klasickému sklu. Chemickou podstatou hybridních materiálů a jejich přípravou pomocí metody sol-gel se zabývám v kapitolách 2.2.1 a 2.2.2.

2.1.3 Termíny sol a gel

Sol je v podstatě tekutý koloidní roztok, který obsahuje homogenní dispergované částice koloidních rozměrů. Soly je možné připravit buď z hrubě disperzních suspenzí zmenšením částic tuhé látky, nebo reakcí dvou případně více pravých roztoků. U metod sol-gel se využívá druhého případu. Terminologicky se mohou lišit soly na základě toho, jaký typ kapaliny obsahují. V případě, že obsahují vodu, nazývají se hydrosoly, pokud obsahují organickou kapalinu, jedná se o organosoly. Soly jsou významným meziprodukem při přípravě mnohých důležitých látek a meziproductem při přípravě gelu [16].

Gely jsou pevné elastické látky tvořené kontinuální polymerní sítí, jež tvoří tuhou kostru gelu a kapalnou složkou, která je distribuovaná v pórech a kanálech, taktéž vytvářejících vzájemně propojený systém. Fyzikálně-chemické vlastnosti gelů jsou závislé nejen na chemické podstatě obou hlavních složek, ale i na jejich vzájemném hmotnostním, respektive objemovém poměru. Obsah tuhé složky může být vysoký, například nad 50 obj. %, v takovém případě gel může představovat látku s relativně dobrými mechanickými vlastnostmi. Na druhé straně, nízký obsah tuhé složky, například méně jak 10 obj. %, snižuje mechanickou odolnost gelu, ale zvyšuje jeho elasticitu [16].

2.2 Charakteristika organicko-anorganických hybridních materiálů

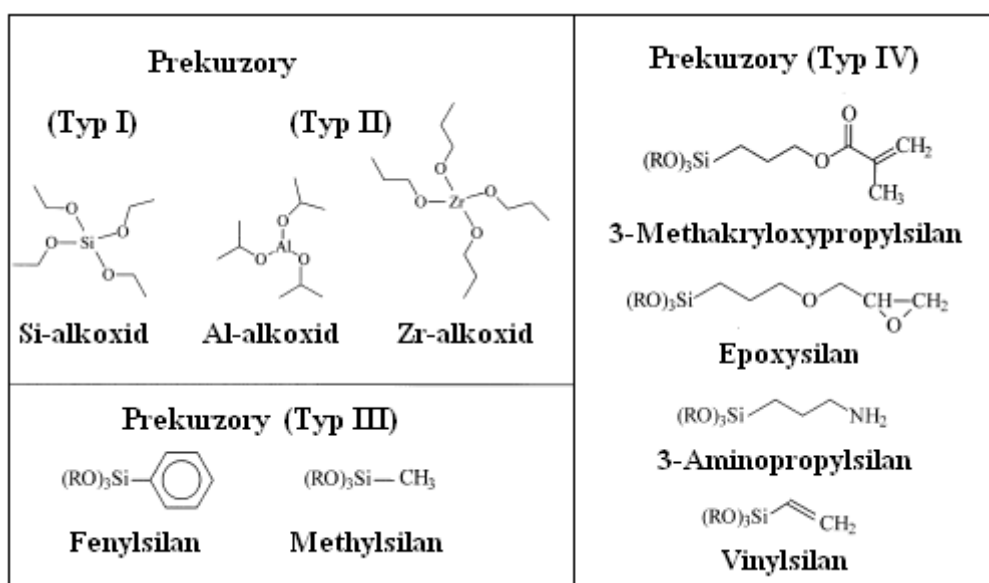
Hybridní materiály obsahující alkylalkoxysilany se často označují názvem ORMOSILs (organically modified silicates) nebo ORMOCERs (organically modified ceramics). Vedle těchto dvou hlavních názvů nalezneme v literatuře i alternativní názvy CERAMERS (ceramic polymers) a POLYCERAMS (polymeric ceramic materials) stejně jako termín „hybridní anorganicko-organický materiál“ [38]. Významy všech těchto názvů se do jisté míry překrývají. ORMOSILy a ORMOCERy se někdy definují také jako organicko-anorganické hybridní kopolymery patřící do takzvané II. třídy hybridních materiálů, u nichž jsou anorganické a organické segmenty spojeny pomocí kovalentních vazeb [39].

2.2.1 Typy prekurzorů používaných k syntéze hybridních materiálů

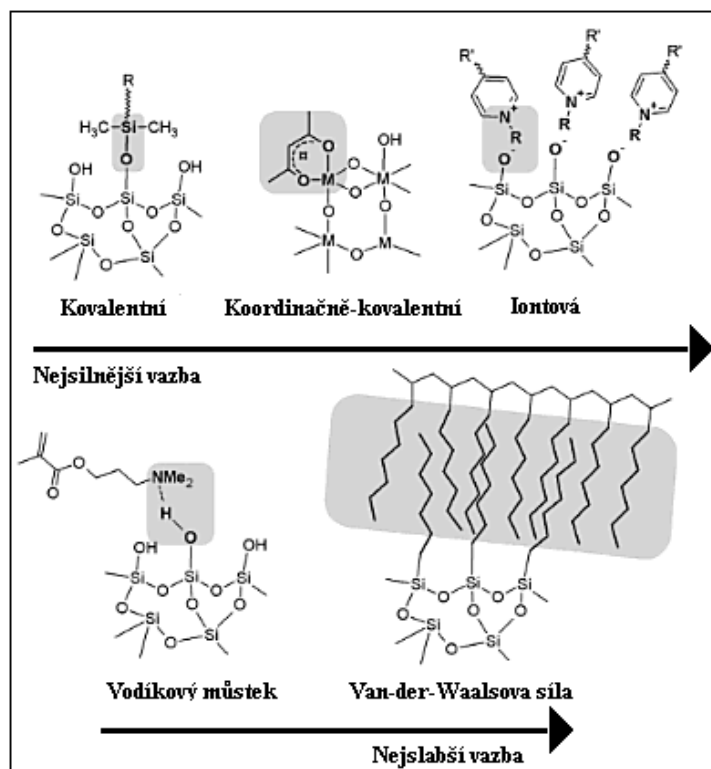
Prekurzory používané pro syntézu hybridních materiálů se rozdělují do čtyř základních typů (I.-IV.). Příklady jednotlivých typů prekurzorů jsou uvedeny níže (obr. 1). Mezi čtyři základní typy prekurzorů se obecně řadí jednoduché křemičité alkoxidy (typ I.), alkoxidy různých dalších prvků, především kovů (typ II.), alkylalkoxysilany s nereaktivními organickými skupinami (typ III.) a alkylalkoxysilany s reaktivními organickými skupinami schopnými polymerizace nebo polykondenzace (typ IV.) [39]. Prekurzory mohou být vzájemně spojeny různými typy interakcí (vazeb). Na obrázku 2 jsou znázorněny vybrané typy interakcí vyskytující se v hybridních materiálech [40].

- ❖ **I. Typ:** Organicky nemodifikované alkoxidy křemíku, mezi které patří například Si(OMe)_4 (tetramethoxysilan - ve zkratce TMOS) nebo Si(OEt)_4 (tetraethoxysilan - ve zkratce TEOS) tvořící anorganické silikátové sítě. V sítích se vyskytují kovalentní vazby typu Si—O—Si .
- ❖ **II. Typ:** Kovové alkoxidy obsahující atomy jiných kovů než křemíku (Al, Zr, Ti, Sn aj.), které se často používají k většímu zesílení silikátové sítě, zvýšení tuhosti, změně indexu lomu a porozity vznikajících materiálů. Během reakce dochází k zapojení kovů z alkoxidů do silikátové sítě vznikající z alkylalkoxysilanů a vzniku kovalentních vazeb typu Si—O—Kov .

- ❖ **III. Typ:** Alkylalkoxysilany s jednou, dvěma i třemi nereaktivními organickými skupinami (např. methyl, fenyl apod.). Důležitým rysem těchto látek je přítomnost vazby Si—C. Vedle vlivu na mechanické vlastnosti (jejich pokles v důsledku snížení počtu vazeb Si—O—Si) se vliv těchto skupin uplatňuje především ve změně povrchových vlastností materiálů (například hydrofobicita).
- ❖ **IV. Typ:** Alkylalkoxysilany s jednou nebo dvěma reaktivními organickými skupinami například (methakryloyl, epoxy, vinyl aj.). I u těchto látek je charakteristická přítomnost vazby Si—C. Navíc reaktivní funkční skupiny jsou schopné polymerizací nebo polykondenzací vytvořit druhou polymerní, tentokrát organickou síť. Tento proces vede k velmi výrazným změnám vlastností výsledného materiálu [33,39].



Obr. 1: Příklady struktur prekurzorů (Typ I.-IV.) používaných pro syntézy čisté anorganických a hybridních materiálů [39].



Obr. 2: Typy interakcí (vazeb), které se uplatňují v hybridních materiálech. Interakce vyznačeny šedě a porovnány od nejsilnější po nejslabší [40].

2.2.2 Příprava hybridních materiálů

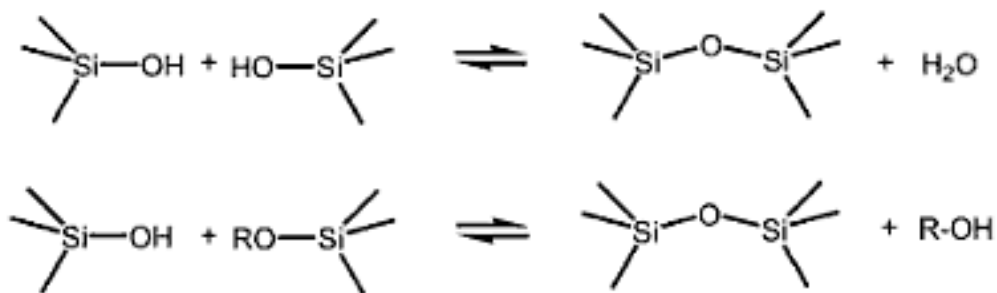
Nejdůležitějšími výchozími surovinami pro přípravu hybridních materiálů jsou alkylalkoxysilany, které ve svých molekulách obsahují jak hydrolyzovatelné kovalentní vazby typu C-O-Si, tak proti hydrolyze stabilní kovalentní vazby typu Si-C. Proto vazby typu Si-C zůstávají zachovány při mírných podmínkách přípravy a tepelného zpracování i ve výsledném produktu. V silanech jsou na atomu křemíku celkem čtyři kovalentní vazby. Výchozí alkylalkoxysilany mohou vedle minimálně jedné hydrolyzovatelné alkoxy skupiny, která zajišťuje zapojení do anorganické sítě, obsahovat také jednu až tři organické skupiny s vazbou Si-C. Ty mohou být nereaktivní (typ III.) nebo reaktivní (typ IV). Nereaktivní skupiny modifikují svojí přítomností vlastnosti výsledného materiálu aniž by podléhaly dalším reakcím. Až za drastických podmínek, např. za vysokých teplot, mohou být rozloženy [33,40,41]. Na druhé straně, reaktivní skupiny jsou schopny dalších specifických reakcí, například vázat organické molekuly (barviva) či jiné částice (nanočástice různých oxidů) prostřednictvím reakcí s jejich funkčními skupinami [41]. Nejdůležitější vlastností reaktivních

organických skupin je však schopnost zapojení do polymerizačních nebo polykondenzačních reakcí za vzniku komplementární organické polymerní sítě.

Pokud se zaměříme na vlastní metodu sol-gel, prvním krokem přípravy hybridních materiálů je obecně utváření základu anorganické sítě řízenou hydrolyzou vazeb C-O-Si (obr. 3a), a současně probíhající polykondenzací skupin Si-O-H a Si-O-R (R= alkyl) (obr. 3b), což je shodné s klasickými anorganickými metodami sol-gel (obr. 4). Pro hydrolyzu je velmi důležitý molární poměr vody a alkylalkoxysilanu $k = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}(\text{OR})_4]$. Hodnota k se pohybuje v rozmezí 1 až 4 [33].



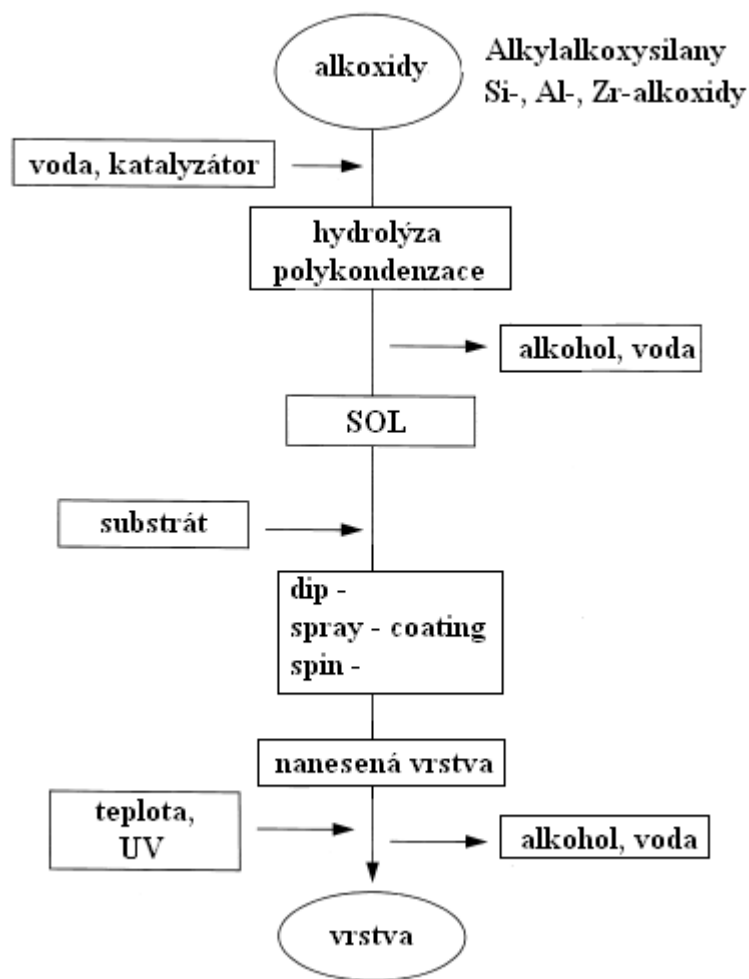
Obr. 3a: Schéma hydrolyzy alkylalkoxysilanu za vzniku alkoholu [41].



Obr. 3b: Schéma dvou typů polykondenzace hydrolyzovaného alkylalkoxysilanu za vzniku vedlejších produktů vody nebo alkoholu [41].

Vlivem hydrolytických a polykondenzačních reakcí různých hydroxyderivátů výchozího alkylalkoxysilanu velmi rychle stoupá počet typů vznikajících molekul, tím se zároveň zvyšuje i počet možných reakcí. Chemickým složením reakční směsi a změnou podmínek (teplota, druh alkoxy skupiny v alkylalkoxysilanu, molární poměr k , rozpouštědlo, druh a koncentrace kyselého, nebo zásaditého katalyzátoru) je možné řídit velikost a tvar vznikajících makromolekul, tím se zároveň řídí vlastnosti solu i výsledného produktu. V některých případech přípravy hybridních materiálů probíhá převážně organické zesíťení jako druhá časově oddělená fáze syntézy. Pro získání vysoce kvalitních hybridních materiálů s propojenými 3D sítěmi je však obvykle nutné, aby vznik obou sítí (anorganické i organické) probíhal do určité míry současně. Jinak může dojít k výraznému sterickému

bránění vzniku organické sítě, která obvykle vzniká jako druhá za drastičtějších podmínek. Mnohdy se tato fáze nazývá vytvrzení hybridních materiálů a obvykle se provádí tepelně v rozmezí 80 až 200 °C, UV zářením, redoxní nebo radikálovou iniciací [33,42].



Obr. 4: Schéma přípravy anorganických nebo hybridních materiálů (vrstev), v závislosti na použitém prekurzoru, pomocí metody sol-gel [39].

2.3 Vlastnosti hybridních materiálů ve formě vrstev

2.3.1 Adheze a mechanická odolnost

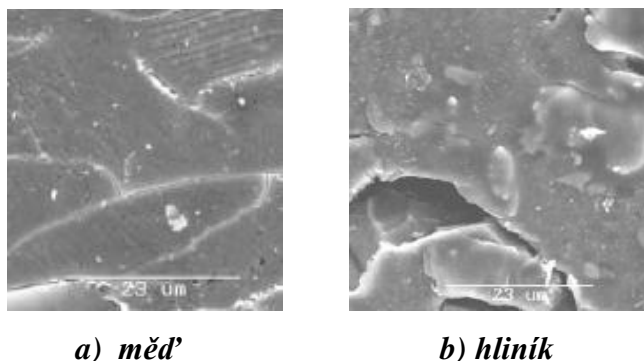
Hybridní materiály mají vysokou variabilitu vlastností a to dovoluje jejich přizpůsobení různým typům substrátů [43,44]. Jejich hlavní výhodou je kombinace tvrdosti (ovlivnitelná množstvím anorganických síťných struktur) a flexibility (ovlivnitelná množstvím organických síťných struktur). Organická složka poskytuje tvárnost a dovoluje výrazně zvýšit tloušťku materiálů bez trhlin a uvolňování z povrchu substrátů, na druhé straně nadbytek organických látek nebo špatně vyvinutá organická síť mohou způsobit zhoršení mechanických vlastností hybridních materiálů. V tomto smyslu je důležité zajistit vysoké zesílení v obou sítích tvořících hybridní materiál [45].

Řada hybridních materiálů díky své výborné adhezi k různým typům povrchů patří mezi významné nátěrové materiály, důležitou roli hraje možnost kontroly charakteru povrchu. Povrchová energie může být zvýšena nebo snížena výběrem polárních nebo nepolárních funkčních skupin (tzv. III. a IV. typ prekurzorů viz kapitola 2.2.1). Výhodou hybridních materiálů je jejich příprava ve formě poměrně stabilních koloidních roztoků a zpracovatelnost za poměrně nízkých teplot. Při aplikaci hybridních vrstev například na skleněné substráty se využívá možnosti vzniku dodatečných speciálních efektů nebo doplňkových funkcí vrstev. Skla pokrytá hybridními vrstvami se nezamlžují, neulpívá na nich tolik nečistot. V současnosti se k úpravě funkčních vlastností plastů, kovů, skleněných a keramických povrchů používají hybridní vrstvy typu ORMOSIL až několik set nanometrů silné, jejichž účelem je zvýšení mechanické odolnosti substrátů [46].

2.3.2 Praskání a dekoheze

Některé typy vrstev, připravených samostatně například z GPTMS (3-glycidoxypropyl-trimethoxysilan) nebo TEOS, v podobě silnějších vrstev vykazují na řadě substrátů nedokonalou přilnavost nebo mechanickou odolnost. Vrstvy připravené z těchto materiálů se často používají jako ochranné vrstvy v hutnictví nebo mikroelektronice (zejména pro mikroelektronické obvody).

V řadě případů je nutné vrstvy na substráty nanést opakovaně. Problémy však nastávají u vícevrstevných struktur tenkých vrstev, protože adheze připravených vrstev je silně ovlivněna jejich mezipovrchovými vlastnostmi, pevností, odolností proti lomu a přilnavostí. SEM snímky vrstev uvedené níže ukazují praskliny vzniklé v hybridních vrstvách připravených z GPTMS nanesených opakovaně na měděné (obr. 5a) a hliníkové (obr. 5b) substráty [47].



Obr. 5: SEM snímky rozrušení hybridních vrstev na kovových substrátech po zkoušce tahem (15 % prodloužení v tahu, vertikální směr tahového napětí) [47].

Kritické podmínky praskání a uvolňování tenkých vrstev od podkladu je možné zjišťovat a analyzovat pomocí mikro-mechanických in-situ experimentů prováděných v tahu [48,49]. Tyto typy experimentů nabízejí nové pohledy na hodnocení mechanických vlastností tenkých vrstev a vícevrstevných struktur, které mají přímý vliv na vývoj poškození vrstev a jejich mezipovrchovou přilnavost [48,50,51].

Právě různé typy organických substituentů dramaticky ovlivňují vlastnosti hybridních ochranných vrstev (tvrdost a Youngův modul pružnosti). Latella a kol. [47] ve své publikaci uvádí, že jako vhodná ochrana substrátů používaných v hutnictví nebo mikroelektronice se jeví hybridní vrstvy připravené kombinací prekurzorů TEOS a GPTMS. Vrstvy dle provedených testů vykazují i při větších tloušťkách minimální praskání a vysokou adhezi k povrchům testovaných substrátů.

2.3.3 Antistatické účinky

Vývojem vrstev s antistatickými účinky se již dříve zabývalo mnoho týmů [52,53,54]. Antistatické účinky hybridních vrstev je možné vytvořit přidavkem polárních nebo iontových

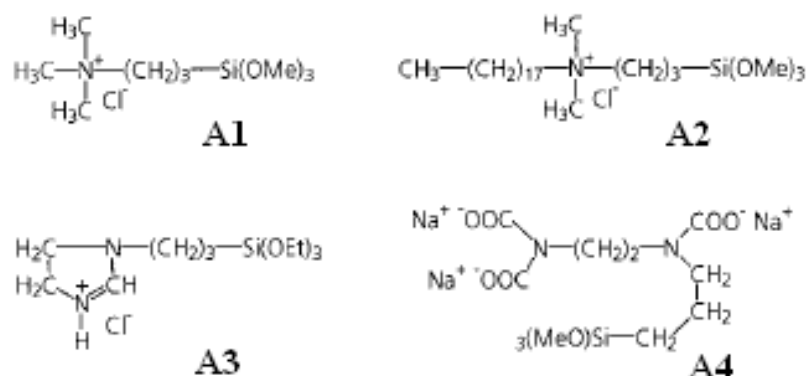
sloučenin s hydrolyzovatelnými alkokoxysilyl skupinami. První hybridní vrstvy s antistatickými účinky, zároveň odolné proti poškrábání a nanesené na polykarbonátu (obr. 6), vyvinuli v roce 1999 Haas a kol. [55]. Ve srovnání s nepotaženými substráty byl povrchový odpor substrátu s hybridní vrstvou snížen z 10^{15} na $10^8 \Omega$. Elektrostatické nabíjení povrchu tím bylo sníženo, také přitažlivost částic k povrchu byla výrazně snížena, v některých případech dokonce zcela inhibována. Vytvořené vrstvy měly mimo jiné dobrou odolnost proti oděru a velmi dobrou přilnavost i ve vlhkém prostředí.

Antistatický efekt běžně používaných vrstev má tzv. „vnitřní a vnější“ příčiny [55]. Vnitřními příčinami bývají například polyvalentní alkoholy, estery mastných kyselin s dlouhými alkylovými řetězci, polyalkoholy nebo aminoalkoholy, které jsou přidány během přípravy polymerního materiálu. Vzhledem ke svým vlastnostem se postupně přesouvají na povrch polymerního materiálu a vytvářejí antistaticky aktivní povrch. Vnějšími příčinami nazýváme látky obvykle iontové povahy (např. iontové sloučeniny amoniových, sulfonových nebo fosfátových solí), které se nanášejí v podobě vrstev na povrch polymeru. Obecnou nevýhodou těchto vnitřních a vnějších antistatických látek je jejich dočasná účinnost.

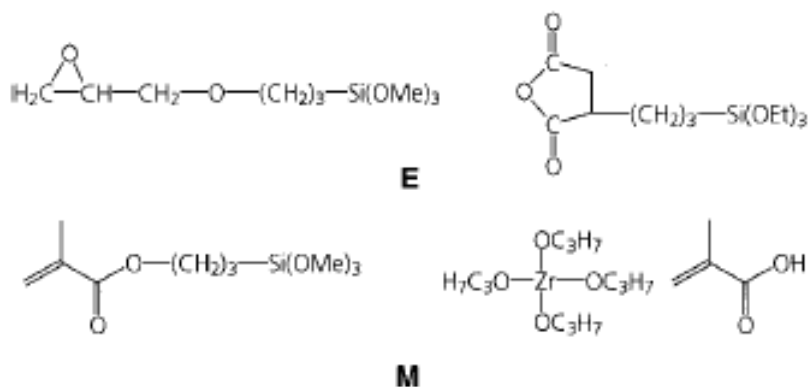


Obr. 6: Ash-test - antistatická hybridní vrstva na levé polovině substrátu [55].

Haas a kol. [55] vyvinuli stabilní antistatickou vrstvu pro polymery na bázi materiálu typu ORMOCER. Vrstva má dobré mechanické vlastnosti, sloučeniny s antistaticky působícími skupinami jsou v ORMOCERové síti vázány i kovalentně. Pro zabudování antistatických sloučenin A1 – A4 (obr. 7) do struktury hybridního polymeru byly použity dva systémy (obr. 8); systém E1 zpracovaný tepelně a systém M1 (obsahující kyselinu methakrylovou, která tvoří stabilizující komplex s alkokidem zirkonia) zpracovaný pomocí UV záření. Teprve přítomnost 35 molárních % látky A1 v systému E1 způsobí snížení povrchového odporu na $10^8 \Omega$.



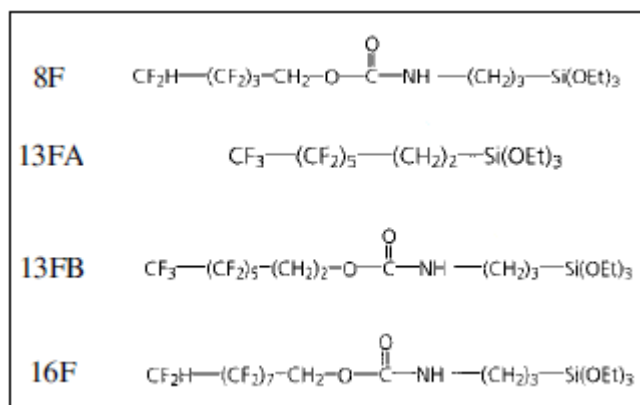
Obr. 7: Prekurzory (iontové silany) používané pro tvorbu hybridních vrstev s antistatickými účinky [55].



Obr. 8: Systémy používané pro antistatické modifikace hybridních vrstev [55].

2.3.4 Hydrofobicita a hydrofilicita

Hydrofobicitu a oleofobicitu hybridních vrstev je možné získat jednoduchými úpravami vrstev pomocí látek obsahujících dlouhé alkylové řetězce odpuzující vodu a fluorované alkylové řetězce odpuzující olej (obr. 9). V obou případech vysoké povrchové napětí zabraňuje smáčení povrchu substrátů. Sloučeniny 8F, 13FB a 16F byly syntetizovány reakcí isokyanatopropyltriethoxysilanu s fluoralkylalkoholy, sloučenina 13FA je běžně komerčně dostupná. Všechny uvedené látky jsou ve vrstvách fixovány pomocí kovalentní vazby [55].



Obr. 9: Silanové prekurzory s kovalentně vázanými fluoralkylovými skupinami [55].

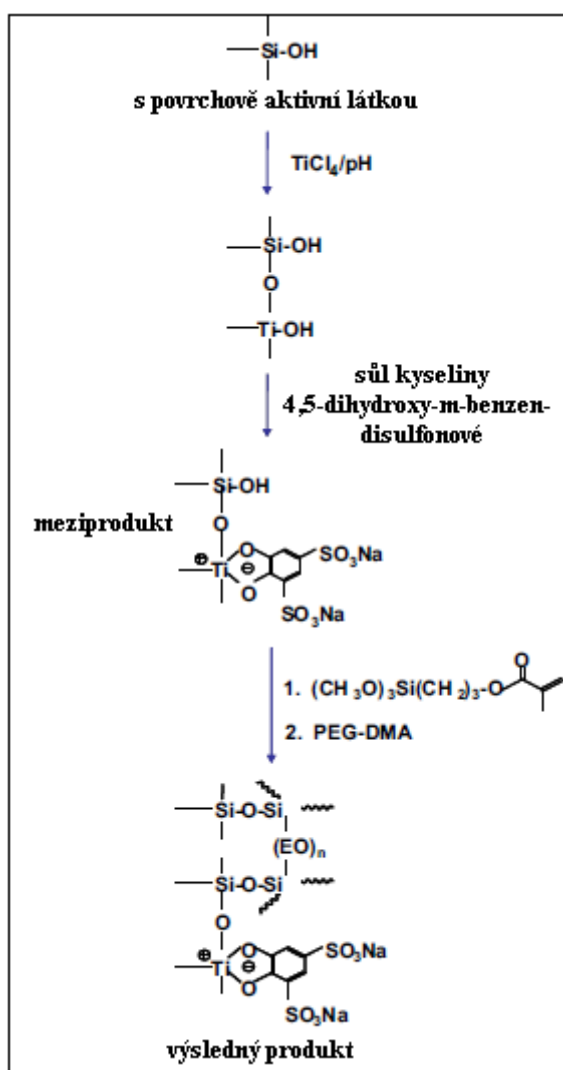
Silné hydrofobní a oleofobní účinky na všech substrátech včetně plastů a dřeva mají hybridní vrstvy typu Cleanosil (případně ve spojení s perfluorsilany). Možnou aplikací těchto vrstev je ochrana proti graffiti (obr. 10), barvy na povrchu neulpívají, nepronikají pod povrch materiálu a snadno se čistí. Čiré vrstvy ORMOCERových anti-graffiti laků o tloušťce několika mikrometrů účinkují tak, že malby na chráněném povrchu neulpívají, rozpadají se do drobných kuliček a lze je snadno odstranit i vodou s běžnými čistícími prostředky nebo vodní parou [55,56].



Obr. 10: Anti-graffiti úprava [55].

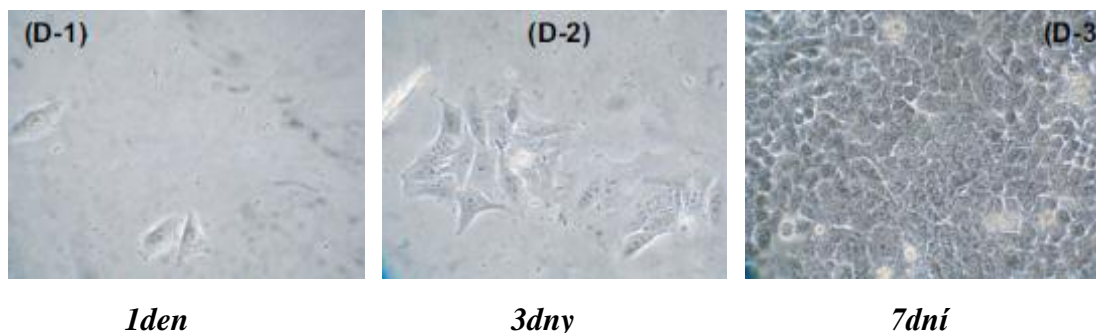
Většina postupů vedoucích k hydrofilním vrstvám vede přes organické materiály na bázi netoxického polyethylenglykolu (PEG) v kombinaci s různými povrchově aktivními látkami z iontových polyelektrolytů a polymerních hydrogelů [57]. Hydrofilní vrstvy obecně nacházejí obrovské uplatnění v různých biomedicínských aplikacích [58-62], hydrofilita vrstev zvyšuje buněčnou adhezi a růst buněk. Hydrofilní hybridní vrstvy úspěšně vyvinuli Kim a kol. [63]. Anorganická síť těchto vrstev byla tvořena kombinací oxidů křemičitého a titaničitého a organická síť kombinací kyseliny 4,5-dihydroxy-m-benzendisulfonové s PEG-DMA (polyethylenglykol-dimethakrylátem). Jako pojivo mezi sítěmi byl použit

TMSPM (3-(trimethoxysilyl)propyl methakrylát). Mesoporézní hybridní materiály byly připraveny binární sol-gel reakcí TEOS a TiCl_4 v přítomnosti komerční povrchově aktivní látky (Pluronic P₁₂₃). V přípravě a vlastnostech tohoto hybridního materiálu hraje nezastupitelnou roli sůl kyseliny 4,5-dihydroxy-m-benzendisulfonové, která je hydrofilní a navíc obsadí zbývající koordinační místa na atomu Ti. Výsledný materiál je v porovnání s čistě anorganickými hydroxylovanými systémy připravenými na bázi $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ velmi silně hydrofilní [64,65]. Celý proces je schematicky znázorněn níže (obr. 11).



Obr. 11: Schéma přípravy hydrofilního hybridního materiálu [63].

Připravené hydrofilní hybridní vrstvy vykazovaly vynikající mechanickou odolnost a adhezi na různé substráty. Biokompatibilita těchto vrstev byla úspěšně testována na buňkách HEp-2 (hepatocyty) in-vitro (obr. 12) a na myších in-vivo.



Obr. 12: Snímky adheze a růstu HEp-2 buněk (hepatocytů) v atmosféře 5 % CO₂ při 37 °C na hydrofilních hybridních vrstvách. Optický mikroskop - zvětšení 400x [63].

2.3.5 Optické vlastnosti

Organicko-anorganické hybridní materiály na bázi oxidu křemičitého vyvolávají značnou pozornost v důsledku svých unikátních vlastností, které vyplývají ze spojení jejich anorganických a organických jednotek [66,67]. Indexy lomu hybridních materiálů se mohou pohybovat v širokém rozmezí (1,44 až 1,56), proto se stávají vhodnými kandidáty pro využití a inovace v optických zařízeních. Výhodou hybridních materiálů je jejich přizpůsobivost fyzikálních a chemických vlastností pro optické aplikace jako jsou vlnovody a jiná mikrooptická zařízení.

Hybridní materiály obsahují určité množství pórů různé velikosti. Přítomnost pórů má vliv na optické vlastnosti materiálů, právě na pórech totiž dochází k rozptylu světla. Pokud materiál obsahuje velké množství malých pórů (např. čistě anorganické vrstvy na bázi SiO₂), dochází k ovlivnění indexu lomu a materiál se chová jako kompozit. Hodnota odrazu světelného záření je na hladkém povrchu dána pouze indexem lomu. Pokud se jedná o nerovný povrch, přidává se k indexu lomu ještě rozptyl světla. Odraz monochromatického záření na jednom povrchu udává tzv. Fresnelův vztah [68], viz rovnice 1.

$$\rho = [(n_1 - n_2) / (n_1 + n_2)]^2 \quad (1)$$

kde: ρ je činitel odrazu, n_1 je index lomu prostředí, na které dopadá záření (hybridní vrstva), n_2 je index lomu prostředí ze kterého záření dopadá (vzduch). Pokud se na substrát (např. sklo, monokrystalický křemík, korund) nanese dostatečně silná vrstva s nižším indexem lomu, odraz záření se zmenší. Pokud je ale optická dráha procházející vrstvou srovnatelná s vlnovou délkou dopadajícího záření, dochází ke vzniku interferenčních jevů. Interferenční jevy

vznikají u tenkých vrstev. Horní hranice tloušťky vrstev, u kterých se projevují interferenční jevy, se pohybuje okolo pětinasobku vlnové délky dopadajícího záření. U viditelného světla se jedná přibližně o 3 μm [68]. V závislosti na vlnové délce záření, optické dráze a indexu lomu vrstvy, dochází vlivem interferenčních jevů k zesílení nebo zeslabení světla.

Dopadá-li na tenkou vrstvu polychromatické (bílé) záření různých vlnových délek, dochází k různému zesílení nebo zeslabení světla a vrstvy se od určité tloušťky jeví jako barevné. Interferenční barva je silně závislá na tloušťce vrstvy a její kvalitě (konstantnost indexu lomu), velmi jednoduše může sloužit ke kontrole kvality připravené vrstvy. Index lomu a tloušťku vrstev lze vypočítat ze závislosti prostupu světla tenkou vrstvou na vlnové délce dopadajícího záření [68].

2.4 Aplikace hybridních materiálů a vrstev

2.4.1 Antikorozní ochrana kovových substrátů

V posledních letech se cíleně vyvíjí nové sol-gel hybridní materiály (vrstvy) se zvýšenou hustotou zesílení, tloušťkou a lepšími mechanickými vlastnostmi, které mají sloužit jako ochrana kovů proti korozi [69,70]. Z hlediska protikorozní ochrany kovových substrátů jsou organicko-anorganické hybridní vrstvy mnohem populárnější, než čistě anorganické oxidické vrstvy. Hlavní výhodou hybridních materiálů je snadnější vznik silnější vrstvy bez trhlin v měřítku mikrometrů při mnohem nižší teplotě vytvrzování (obvykle kolem 100 °C). U čistě anorganických oxidických vrstev se teploty vytvrzování pohybují v rozmezí 400 až 800 °C. Další výhodou hybridních materiálů je mnohem větší flexibilita v přidavcích antikorozních přísad (např. inhibitory, pigmenty, atd.). Celková schopnost antikorozní ochrany pomocí těchto materiálů tak může dosahovat podstatně lepších výsledků.

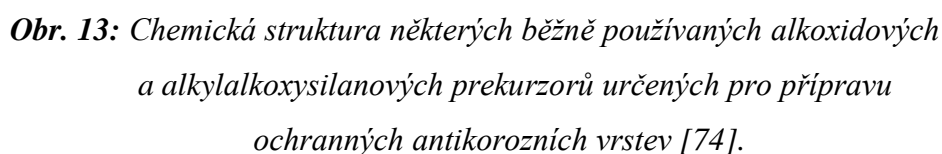
Kovy, jako je železo, hliník, měď, hořčík a jejich slitiny, se používají v nesčetných strojírenských odvětvích, námořním, automobilovém i leteckém průmyslu atd. I když tyto kovy vykazují vynikající fyzikální charakteristiky (tvrdost a pevnost), jsou vysoce citlivé na korozi v agresivním prostředí. Nguyen a kol. [71] uvádějí, že 1/5 energie a 4,2 % hrubého národního produktu (HNP) na celém světě je každý rok ztraceno v důsledku koroze. Ekonomický dopad koroze se jen v USA odhaduje na víc jak 100 miliard dolarů ročně. Tato cena zahrnuje používání ochranných vrstev (nátěry, povrchové úpravy, apod.), revize

a opravy zkorodovaných povrchů a struktur a likvidaci nebezpečných odpadů. Obecný způsob jak chránit kovy před korozi, je používat ochranné vrstvy, které umožňují dosažení žádoucího zvýšení chemické odolnosti povrchu potahovaných substrátů. Pro nanášení speciálních vrstev na kovy existuje řada technik (fyzikální depozice z plynné fáze PVD, chemické depozice z plynné fáze CVD, elektrochemické depozice, plazmové stříkání a metody sol-gel) [72,73]. Používání hybridních materiálů na bázi alkylalkoxysilanů [74] (obr. 13) v podobě ochranných nátěrů má mnoho výhod, nejpodstatnější z nich jsou uvedeny níže [75,76].

- ❖ Teplota při zpracování metodou sol-gel je obecně nízká, často v blízkosti pokojové teploty. Je tak minimalizováno tepelné odpařování a degradace látek, jako jsou organické inhibitory.
- ❖ Vzhledem k tomu, že se používají tekuté prekurzory, je možné nanášet tenké vrstvy i na složité tvary, bez nutnosti obrábění nebo tavení.
- ❖ Sol-gel vrstvy jsou tvořeny "zelenou" technologií: Využívají se sloučeniny, které nevnášejí nebezpečné nečistoty do konečného produktu. Metoda sol-gel je ve své podstatě bezodpadová.

Metoda sol-gel je obvyklou metodou používanou k ochraně povrchů kovových substrátů proti korozi. Během sol-gel procesu vytvářejí alkylalkoxysilany, případně kovové alkoxidy, na povrchu kovového substrátu tenkou hybridní, nebo anorganickou vrstvu, která funguje jako ochranná bariéra.

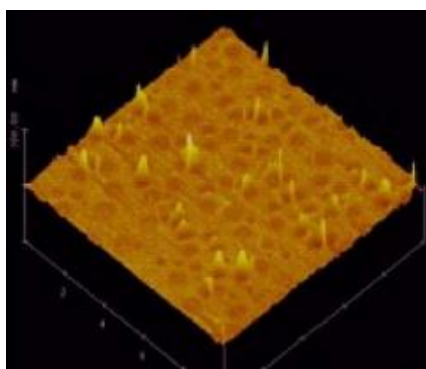
V minulém desetiletí byla publikována řada odborných prací zabývajících se antikorozií ochranou kovů právě pomocí organicko-anorganických hybridních vrstev, vytvořených metodou sol-gel [77-79]. Alkylalkoxysilany patří mezi často používané sol-gel prekurzory, působící jako inhibitory koroze. Vhodné organofunkční skupiny polárnějšího charakteru přítomné v alkylalkoxysilanech podporují při aplikaci adhezi mezi dvěma rozdílnými fázemi (hybridní vrstvou a kovovým povrchem). V mnoha případech jsou substráty (např. některé typy kovových slitin) citlivé na deformaci nebo korozi při zvýšené teplotě. Ve vývoji alternativních vyspělých antikorozií vrstev je kritickou otázkou adhezní síla nanášených vrstev a jejich chemisorpce na různé kovové substráty. Účinnost hybridních materiálů v podobě nátěrů je závislá právě na mezipovrchové adhezní síle působící mezi kovovým povrchem a hybridní vrstvou [74].



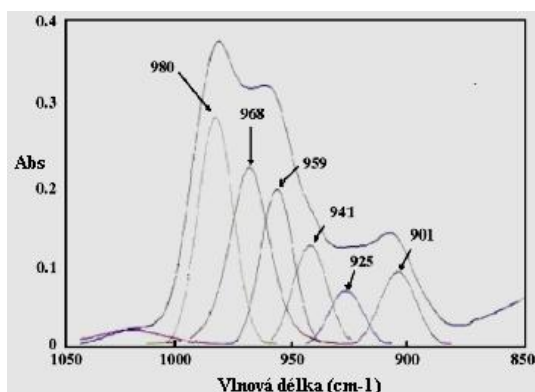
Yeh a kol. [80] se zabývali studiem lepší antikorozi ochrany ocelí, které se vzhledem ke svým mechanickým a relativně dobrým antikorozním vlastnostem široce používají v různých průmyslových odvětvích. Autoři ve své práci popisují přípravu několika antikorozních organicko-anorganických hybridních vrstev. V prvním kroku přípravy byla směs MMA (methylemethakrylátu) s různým množstvím TMSPM polymerizována účinkem BPO (dibenzoylperoxid). K takto získanému kopolymeru bylo ve druhém kroku přípravy přidáváno různé množství TEOS. Ve třetím kroku, po přidavku minerální kyseliny a vody, vznikaly soly klasickým postupem metody sol-gel. Získané hybridní materiály byly dále použity v podobě vrstev pro antikorozi ochranu oceli. Kvalita jedné z připravených vrstev je patrná ze snímku pořízeného AFM mikroskopem (obr. 14).

35

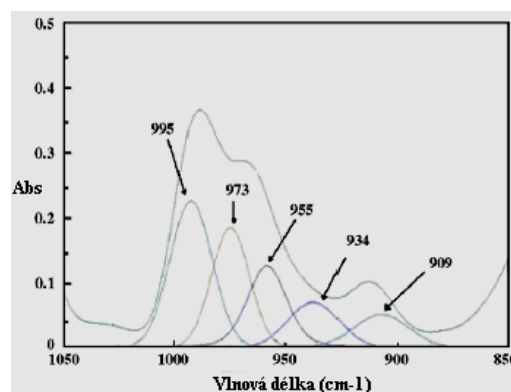
Fe—O—Si vazby na jejíž existenci usuzují z výsledků FTIR spektroskopie, jak je uvedeno v grafu 1b, ve kterém lze pozorovat vznik tří nových pásů v oblastech 909 cm^{-1} , 955 cm^{-1} (Si-OH vazby) a 995 cm^{-1} . V grafu 1a jsou uvedeny absorbance vzorku čistého PMMA v závislosti na vlnové délce, které slouží pouze pro porovnání výsledků uvedených v grafu 1b. Pás v oblasti 995 cm^{-1} je přisuzován kovalentní vazbě Fe—O—Si, dokazuje tak její vznik mezi substrátem a hybridní vrstvou (graf 1b). Podobný důkaz již dříve uvedli také Jang a kol. [81], kteří se zabývali přípravou vrstev na bázi epoxysilanu nanesených na ocel. Při nanesení vrstvy epoxysilanu na ocel prokázala FTIR spektroskopie v oblasti 995 cm^{-1} také vznik kovalentní vazby Fe—O—Si mezi hybridní vrstvou a povrchem oceli.



Obr. 14: AFM snímek ($5 \times 5\text{ }\mu\text{m}^2$) hybridní vrstvy PMMA-SiO₂ přítomné na povrchu ocelového substrátu [80].



a)



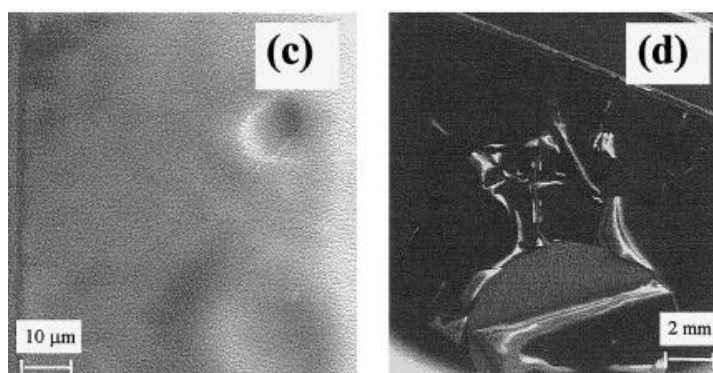
b)

Grafy 1: FTIR spektroskopie vzorků, čistý PMMA *a)*, PCT 15 (označení vzorku hybridní vrstvy nanesené na oceli) *b)* [80].

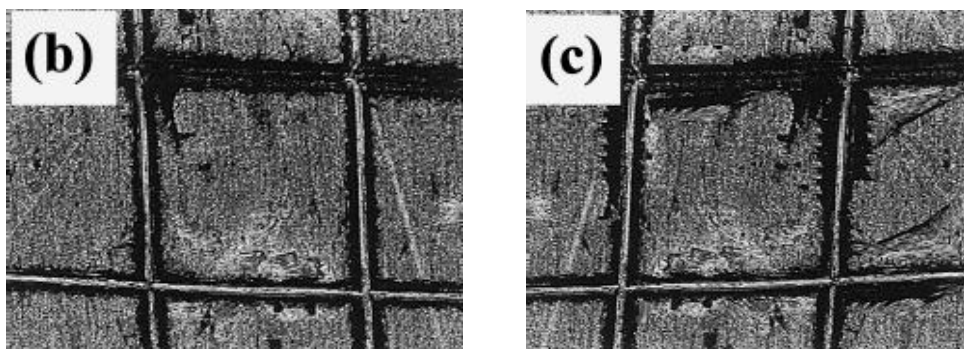
Atik a kol. [82] vytvořili hybridní vrstvu z PMMA a ZrO_2 na nerezovou ocel typu 316L (složení 16,5-18,5 % Cr, 11-14 % Ni, 2-2,5 % Mo, 0,03 % C, zbytek Fe). Vrstva a její antikorozní chování bylo analyzováno v prostředí H_2SO_4 ($c = 0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$) při pokojové teplotě potenciodynamickými polarizačními křivkami. Nanesená hybridní vrstva úspěšně chránila kovový substrát proti působení korozního média a prodloužila tak výrazně životnost testovaného typu oceli.

Messaddeq a kol. [83] pomocí „sonokatalytické“ metody sol-gel připravili hybridní vrstvy také na bázi PMMA - ZrO_2 na různé ocelové substráty. Komponenty v solu byly homogenizovány ultrazvukem. Autoři uvádějí, že maximální odolnost koroze byla pozorována u ocelových substrátů s hybridními vrstvami, které obsahovaly 17 obj. % PMMA. Vyšší obsah 33 obj. % PMMA u silnějších vrstev má tendenci tvořit jednofázové struktury, vrstvy se trhají, jak dokazuje snímek z elektronového mikroskopu (obr. 15). Tloušťka všech vrstev na substrátech se pohybovala v rozmezí 0,2-1 μm . Přilnavost vrstev obsahujících 33 obj. % PMMA k podkladu byla horší než u vrstev, které obsahují 17 obj. % PMMA, tento fakt potvrdil i test adheze (obr. 16).

Studie hybridních vrstev nanesených na ocelových substrátech (nerezová ocel, uhlíková ocel a pozinkovaná ocel) [83] prokázaly, že nejúčinnější ochranu proti korozivním mediím i v praktických provozních podmínkách mohou v tomto případě poskytnout pouze hybridní vrstvy připravené kombinací ZrO_2 - 17 obj. % PMMA. AFM snímek hybridní vrstvy obsahující 17 obj. % PMMA prokázal téměř kompaktní vrstvu rovnoměrně nanesenou na ocelovém substrátu (obr. 17).

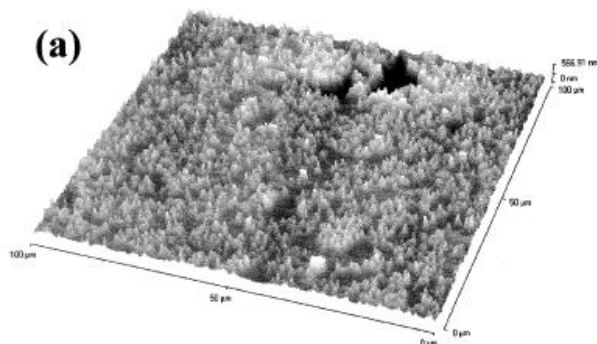


Obr. 15: SEM snímky nerezové oceli s hybridní vrstvou obsahující ZrO_2 - 33 obj. % PMMA, *c) před korozní zkouškou, d) po korozní zkoušce* [83].



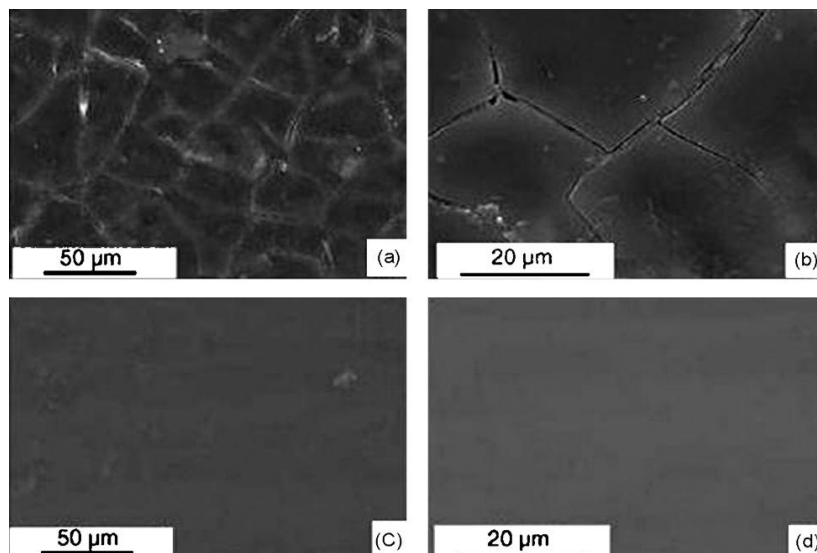
b) vrstva ZrO_2 - 17 obj. % PMMA **c)** vrstva ZrO_2 - 33 obj. % PMMA

Obr. 16: Snímky hybridních vrstev z optického mikroskopu po testu adheze [83].



Obr. 17: AFM snímek hybridní vrstvy obsahující ZrO_2 - 17 obj. % PMMA [83].

Další typ ochranných hybridních vrstev publikovali Jianguo a kol. [84]. Vrstvy byly připraveny kombinací prekurzorů TEOS a TMSPM (v originále označen jako MAPTS). Vrstvy vykazovaly vysokou kvalitu, vynikající adhezi na ocelové substráty a vysokou antikorozi účinnost v důsledku hustého zesílení. Jejich odolnost byla porovnávána s čistě anorganickými vrstvami připravenými z TEOS (obr. 18). Hybridní vrstvy byly na ocelové substráty nanášeny metodou dip-coating a jejich tloušťka se pohybovala okolo 4 μm . Právě přítomnost organické sítě zvyšuje u hybridních vrstev jejich pružnost, proto mají hybridní vrstvy i při větších tloušťkách (v μm) výrazně nižší sklon k praskání ve srovnání s čistě anorganickými vrstvami.



Obr. 18: *Povrchová morfologie sol-gel vrstev přítomných na nerezové oceli tvořených a) TEOS, b) TEOS (zvětšeno), c) TEOS-TMSPM, d) TEOS-TMSPM (zvětšeno) [84].*

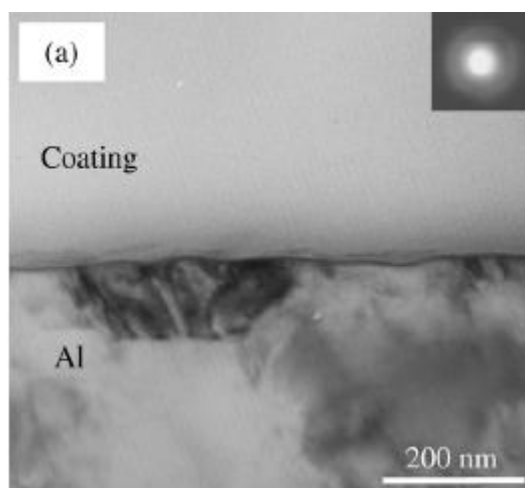
2.4.1.2 Hliníkové substráty

Slitina hliníku AA2024 (93,5 % hliník, 4 % měď, 1,5 % hořčík a 0,6 % mangan) je jednou z důležitých slitin běžně používaných v leteckém průmyslu a vojenské technice. Antikoroziní ochrana této slitiny však vyžaduje vysokou kvalitu povrchové vrstvy. Pro její ochranu se stále ještě používají tradiční metody využívající sloučeniny chromu [85]. V posledních deseti letech probíhá intenzivní výzkum hybridních vysoce zesíťovaných sol-gel vrstev, které jsou jednou z možností náhrady vrstev obsahujících šestimocný chrom [86-89]. Vrstvy obsahující sloučeniny šestimocného chromu patří mezi vysoce toxické, nebezpečné a zdraví škodlivé. Právě toxicita těchto vrstev byla hlavním důvodem, proč Evropská unie zakázala jejich používání téměř ve všech průmyslových odvětvích [90-94].

Sayilkan a kol. [95] vyvinuli a studovali kvalitu ochranných hybridních sol-gel vrstev připravených na bázi prekurzorů typu IV obsahujících v organické části reaktivní funkční skupiny, jmenovitě amino-, methakryloyl-, aminoethylamino- a glycido-skupiny. Hybridní vrstvy byly na hliníkové substráty nastříkány a vytvrzeny tepelně nebo pomocí UV záření. Standardní ASTM testy prokázaly, že vrstvy mají velmi dobrou přilnavost k povrchu substrátu, vysokou mechanickou, chemickou a tepelnou stabilitu.

Opticky transparentní, amorfni hybridní vrstvy s rozdílnými poměry organických a anorganických složek připravili, podle nové metody sol-gel, Han a kol. [96]. Tato nová metoda vychází z metody Vitresyn®, kterou roku 2001 patentoval A. Taylor [97]. Jejím cílem

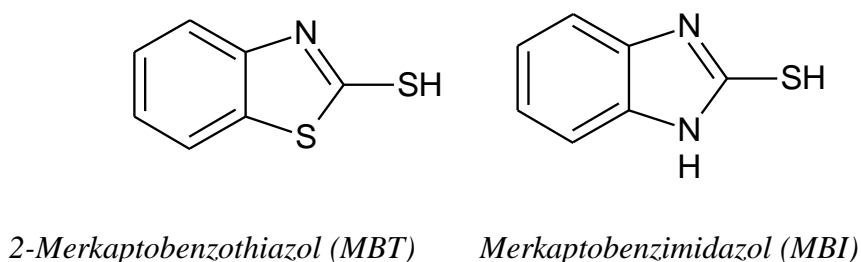
je produkce vrstev s vysokou strukturální homogenitou. Podle této metody se TEOS a TMSPM (v originále jako MPTMA) odděleně rozpustí v přesně stanoveném množství směsi ethanolu a deionizované vody společně s malým množstvím HCl, načež se oba roztoky smíchají, ponechají 1 hodinu při pokojové teplotě a 5 hodin při 50 °C. Poté se teprve přidá viskózní urethanový akrylát společně s dalším, přesně stanoveným množstvím deionizované vody a fotoiniciátorem. Takto vzniklá směs se ponechá jeden týden při pokojové teplotě a pak se teprve zpracuje. Vrstvy byly nanášeny na komerčně dostupný čistý hliník metodou angled flow-coating [98] (nalévání pod určitým úhlem) a vytvrzeny pomocí UV záření. K charakterizaci mikrostruktury hybridních vrstev a studiu kvality rozhraní mezi kovem a hybridní vrstvou byly použity transmisní a rastrovací elektronové mikroskopie. Na obrázku 19 je uveden snímek rozhraní připravené vrstvy a hliníkového substrátu.



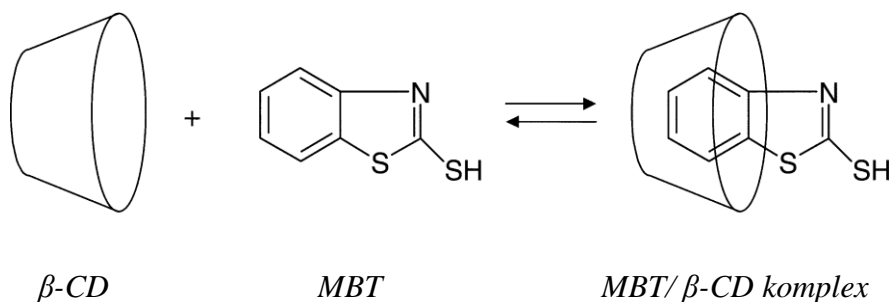
Obr. 19: TEM snímek hybridní vrstvy přitomné na hliníkovém substrátu [96].

V roce 2001 Khramov a kol. [99] úspěšně vyvinuli nanostrukturované organicko-anorganické hybridní vrstvy určené k dlouhodobé ochraně hliníkových slitin proti atmosférické korozi. Vrstvy jsou založeny na zpracování alkylalkoxysilanů metodou sol-gel a konvenčním procesu tvorby nátěru. V podstatě se jedná o sebe-zabudovávání částic (SNAP self-assembled nanophase particle) do vrstvy. Koloidní částice, z alkylalkoxysilanů s epoxidovými funkčními skupinami, jsou sol-gel procesem zesítěny na povrchu substrátu. Chemickou strukturou alkylalkoxysilanů lze měnit a optimalizovat složení výsledné vrstvy pro dosažení maximálního vlivu na hydrolytickou stabilitu kovového rozhraní, žádoucí bariéru a přilnavost vrstev. Přestože SNAP vrstvy vykazují vynikající přilnavost a bariérové vlastnosti, jejich stupeň ochrany proti korozi je zachován pouze tehdy, je-li vrstva nepoškozená.

SNAP vrstvy byly syntetizovány [99] řízenou hydrolýzou a polykondenzací prekurzorů TMOS (tetramethoxysilan) a GPTMS. Prekurzory byly smíchány v molárním poměru 1:3, v reakční směsi byla jako kyselý katalyzátor přítomna kyselina octová. Do připraveného solu byly následně přidány organické inhibitory koroze MBT nebo MBI (obr. 20) spolu s nebo bez β -cyklodextrinu. Autoři si představují, že organické inhibitory koroze přítomné v solu a následně i v hybridní vrstvě se při styku se substrátem aktivují vlivem agresivního prostředí a zvolna se uvolňují z komplexů vytvořených s β -cyklodextrinem. Schématické znázornění vzniku komplexu je uvedeno na obrázku 21.



Obr. 20: *Struktury organických inhibitorů koroze tvořících komplexy s cyklodextriny [99].*



Obr. 21: *Schéma tvorby komplexu 2-merkaptobenzothiazolu s β -cyklodextrinem [99].*

Cyklodextrin je cyklický oligosacharid složený z 6-8 jednotek glukopyranosy. Často jsou cyklodextriny také popisovány jako komolé kužele s hydrofilním vnějším povrchem a hydrofobní vnitřní dutinou. Tyto látky jsou známy svojí schopností vytvářet komplexy spojením s různými organickými molekulami jako hosty, jejichž velikost odpovídá velikosti dutiny cyklodextrinu [99].

Přítomnost organických inhibitorů koroze ve formě jejich komplexů s cyklodextriny má oproti přítomnosti samotných inhibitorů koroze v hybridní matici podle autorů [99] několik výhod. Poměrně velké cyklodextrinové komplexy mohou být snadno a pevně zesítěny do nanoporézních vrstev. Inhibitory koroze se tak lépe udrží uvnitř komplexů a tím i ve vrstvách. Důsledkem je prodloužení inhibičního účinku vrstev proti korozi. Pro mnoho organických

sloučenin se špatnou rozpustností je jejich rozpustnost výrazně posílena právě začleněním do cyklodextrinového komplexu. Pomalé uvolňování, organických inhibitorů koroze z molekulární dutiny cyklodextrinu, dlouhodobě zajišťuje dodávání inhibitoru koroze a tím ochranu poškozeného povlaku.

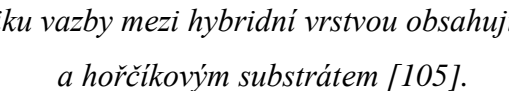
2.4.1.3 Měděné substráty

Měď a bronz patří mezi oblíbené kovové materiály určené vzhledem ke své nízké chemické reaktivitě a dobré odolnosti např. pro sochy nebo kuchyňské nádoby. Vlhké prostředí však i na těchto poměrně odolných materiálech způsobuje vznik látek podporujících korozi, jedná se zejména o hydroxidy a uhličitany, např. měděnka ($\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$). Korozní reakce, které probíhají na měděných a bronzových materiálech mohou být navíc ještě urychleny, pokud jsou v ovzduší přítomny sloučeniny síry (H_2S , SO_2) nebo amoniaku. Reakce mědi s amoniakem probíhají složitějšími pochody, ale rychleji.

Jako první typy ochranných vrstev určených pro měděné substráty byly testovány čistě anorganické sol-gel vrstvy na bázi SiO_2 . První problémy však nastaly při větší tloušťce těchto vrstev v řádu μm . Při tepelném ošetření vrstev docházelo k jejich praskání [100,101]. Bescher a kol. [102] publikovali použití hybridních sol-gel vrstev skládajících se z GPTMS a MTMS (methyltrimethoxysilan) na měděné a bronzové povrchy. Vrstvy mají silnou adhezi k podkladům a mohou dosáhnout tloušťky 5 až 10 μm . Autoři [102] dále uvádějí, že i po dvou letech působení SO_2 a vlhkosti na substráty s těmito hybridními vrstvami, neprokázalo SEM žádné známky koroze.

2.4.1.4 Hořčíkové substráty

Hořčík a jeho slitiny díky svým vlastnostem (dobrá tepelná vodivost, obrobitelnost aj.) zaznamenávají výrazné oživení zájmu v průmyslových aplikacích. Nevýhodou hořčíkových substrátů je však vysoká citlivost na korozi, která omezuje jejich uplatnění v praxi [103]. Tan a kol. [104] vyvinuli a následně aplikovali na hořčíkové substráty hybridní vrstvy obsahující (v hmotn. %) 68 % TMSPM (v originále MAPTS), 2 % MPTMS (γ -merkaptopropyl-trimethoxysilan) a 30 % koloidního SiO_2 , UV záření bylo fotoiniciátorem reakce a vytvrzení vrstev. Výsledné vrstvy mohou být silné až 23 μm a poskytují velmi odolnou bariéru proti korozi.



Řada hybridních materiálů se sklem

Integrované aktivní a pasivní optické přístroje patří mezi klíčové prvky současných i budoucích přenosových a datových technologií. Ke splnění požadavků na miniaturizaci pro difrakční, refrakční a integrované optické přístroje je nutné používat materiály s vyšší tepelnou stabilitou a lepší kompatibilitou ke zpracovávané technice používané při výrobě polovodičových zařízení. Organicko-anorganické hybridní materiály vyráběné při poměrně nízkých nákladech s vysokým stupněm reprodukovatelnosti se stávají proto vhodnými kandidáty pro využití a inovace v optických zařízeních. Výhodou hybridních materiálů je přizpůsobivost jejich fyzikálních a chemických vlastností pro optické aplikace jako jsou vlnovody nebo jiná mikrooptická zařízení. Hybridní materiály poskytují také možnost vzniku nových vysoce integrovaných elektrických a optických zařízení propojených na jednom substrátu, patří mezi ně například optické vysílače, přijímače a moduly [107].

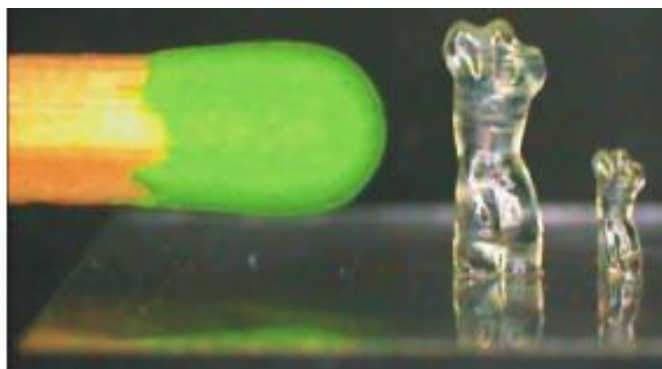
Pro mikroelektroniku je v současné době příznačný rychle se rozvíjející trh mobilních zařízení, zejména mobilních telefonů. Trhy budou v budoucnu vyžadovat multifunkční baterie flexibilních tvarů s nákladově efektivní multi-vrstvenou technologií. Splnění těchto požadavků je možné dosáhnout například použitím hybridních polymerních elektrolytů obsahujících sloučeniny lithia (např. g-LiAlO_2), nebo polymerů spojených na molekulární úrovni s alkylalkoxysilany obsahujícími reaktivní funkční skupiny [108,109].

Skaarup a kol. [108], popisují typ hybridního elektrolytu, kde polyethylenoxidové jednotky (PEO) slouží jako hostitel pro kationty lithia, které zajišťují transport náboje mezi elektrodami v elektrolytu a zároveň zlepšují jeho stabilitu. Polykondenzace alkylalkoxysilanů v ORMOCERech umožňuje spolu s vysokou výslednou vodivostí velmi homogenní a reprodukovatelnou přípravu formy host – hostitel (host kationty lithia, hostitel PEO). Organicko - anorganická matrice zajišťuje mechanickou a tepelnou stabilitu tenkých vrstev, což je ideální pro multi-vrstvenou technologii a uplatnění například v mini a mikro bateriích. Propall a kol. [110] vyvinuli dva způsoby přípravy hybridních elektrolytů a obecně lze říci, že oba způsoby, tedy vrstva na elektrodě připravená z hybridních elektrolytů a změkčovadel nebo přídavek změkčovadel po zabudování ORMOCERem obalených elektrod, dává baterie s perspektivním chováním.

2.4.2.1 Litografie ve 3D provedení

Organicko-anorganické hybridní materiály nacházejí aplikační uplatnění v optice (mikrooptické vlnovody) i mikroelektronice (dielektrika, pasivace) [111,112]. Organické reaktivní funkční skupiny přítomné v hybridních materiálech (jako methakryloyl, styryl nebo epoxy skupiny) způsobily, že tyto materiály jsou vhodné i pro tradiční fotolitografii [113].

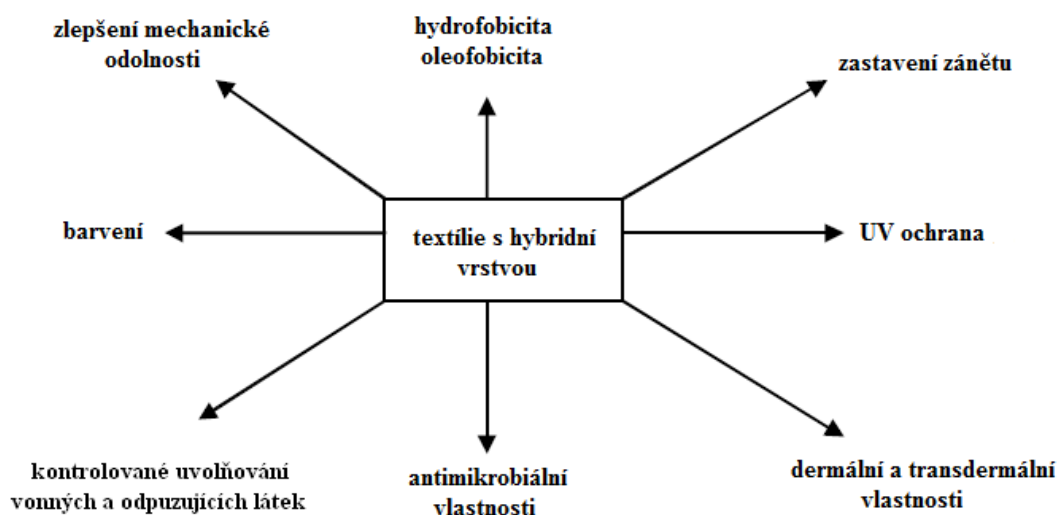
Již více než čtyři desetiletí jsou známy výhody a vlastnosti laserů. Standardní metody, jako je svařování laserem, laserové ablace a přímé psaní laserem byly vylepšovány současně s kvalitou laserů. Enormní zájem pro technologické aplikace budí především laserové interakce s povrchy polymerů. Přizpůsobení laserového paprsku charakteristice polymeru a naopak je z vědeckého, stejně jako z technologického hlediska velmi náročné. Metoda dvoufotonové absorpce (TPA) pomocí femtosekundových laserů [114-118] přitahuje v současnosti značnou pozornost. Metoda TPA umožňuje vyrobit jakoukoliv 3D strukturu počítačem. Doba vytváření struktury je funkcí její složitosti a dimenzionálního rozsahu (nm-mm). Touto metodou mohou být ve fotosenzitivních hybridních materiálech vyrobeny složité mikrostruktury (obr. 23). 3D struktury mohou být vytvořeny s vysokou přesností a vysokou optickou kvalitou s rozlišením až 200 nm nebo dokonce i nižším [119]. Mezi produkty připravené metodou TPA patří například fotonické krystaly [116] a mechanická zařízení jako jsou ozubená kola [113] nebo oscilátory [118].



Obr. 23: Fotografie milimetrové Venuše vyrobené z ORMOCERu procesem TPA [119].

2.4.3 Textilní průmysl

Organicko-anorganické hybridní materiály v podobě vrstev mají v textilním průmyslu široký okruh aplikací. V současnosti patří mezi nejzajímavější aplikace použití hybridních vrstev s fotochromním barvivem k výrobě fotochromních textilií. Tkaniny s touto vrstvou podstupují reversibilní barevnou změnu v závislosti na osvětlení UV zářením a dají se využít jako efektní nebo maskovací oblečení [1]. Jednou z dalších aplikací hybridních vrstev je ošetření textilií modifikovanými organicko-anorganickými soly, které otevírá mnoho nových možností (obr. 24) pro zlepšení aplikačních a funkčních vlastností textilií [120-122]. Flexibilní tenké vrstvy chránící před opotřebením se dají použít také pro úpravy kůže a kožené galanterie [121].



Obr. 24: Aplikační možnosti využití textilií ošetřených hybridními soly [122].

Současné textilie se impregnují především fluorovými organickými polymerními disperzemi. Výhodnější alternativou by mohla být právě impregnace pomocí organicko-anorganických solů. V porovnání s komerčně dostupnými organickými nátěry mají hydrofobní organicko-anorganické nátěry při vyšších teplotách, pohybujících se kolem 180 °C, větší stabilitu. Aktuálně se pro impregnaci textilií testují prostředky obsahující fluorované alkylskupiny, které zlepšují hydrofobnost i oleofobnost textilií. Experimenty jsou prováděny zejména s monomerním perfluoroktyltriethoxysilanem [123-127], nebo s polymerní sloučeninou fluoru nafionem [128]. Nevýhodami používání fluoroalkylových sloučenin jsou ale vysoké náklady, potenciální riziko pro lidské zdraví v případě kontaktu s pokožkou

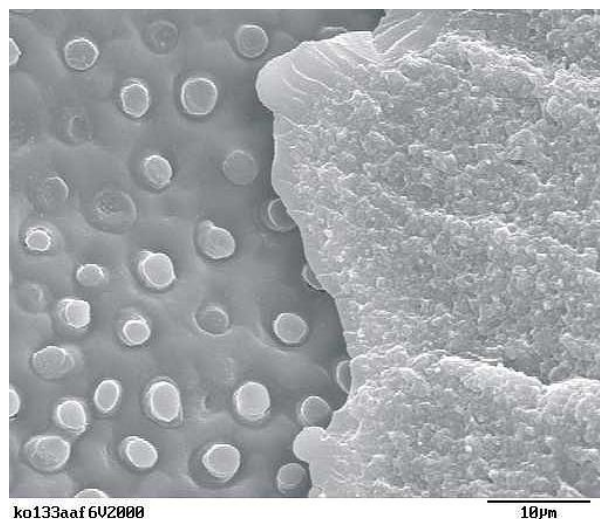
a vzhledem k emisi sloučenin fluoru, v průběhu a po impregnaci textilu, také nebezpečí kontaminace životního prostředí. Proto někteří výrobci již vývoj a výrobu impregnačních prostředků na bázi fluoru zastavili. Hlavním cílem současného vývoje je pomocí hybridních sol-gel vrstev připravit oleofobní textilie s použitím nefluorovaných přísad.

Nejnovější výsledky v oblasti vývoje ochranných hybridních vrstev uvádí Mahltig a kol. [122], který ve své práci poukazuje na to, že k impregnaci textilií jsou dostačující pouze ty organicko-anorganické soly, které obsahují uhlovodíkové řetězce o délce C_8 nebo C_{16} ve vyšších koncentracích. Je však nutné podotknout, že bez přítomnosti fluorových skupin v řetězcích se zvyšuje pouze hydrofobicita, nikoli oleofobicita hybridních vrstev.

2.4.4 Medicína

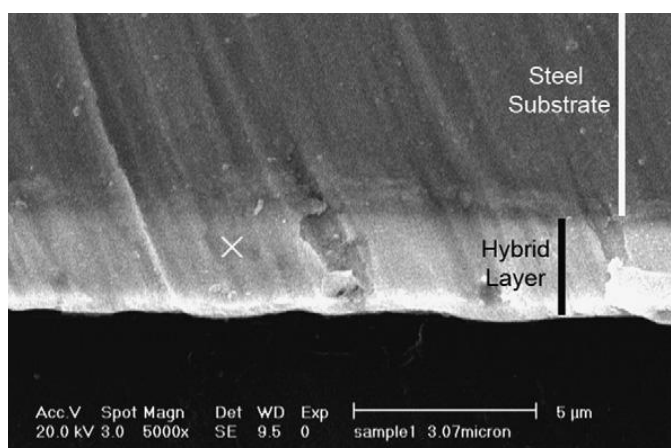
V posledních letech stále narůstá zájem o využití organicko-anorganických hybridních materiálů pro biomedicínské aplikace. Hybridní materiály se používají k výrobě různých zdravotnických potřeb (mikro a nano jehly pro transdermální podávání léků, náhrady v podobě umělých kyčelních kloubů, prsních implantátů, zubních a sluchových implantátů aj.). Od šedesátých let 20. století nastal obrovský pokrok ve vývoji syntetických biomateriálů a chirurgické techniky. Odhaduje se, že trh s biomateriály se pohybuje v hodnotách více než 300 mld. USD ročně a každý rok se zvyšuje o 20 %. Lékařští specialisté ročně ošetří biokompatibilními materiály miliony pacientů [129]. U nás se výzkumu biomateriálů, nebo materiálů s možnými antibakteriálními účinky [130] věnuje celá řada vědeckých týmů (VUT Brno, UP Olomouc, UMCH AV ČR a VŠCHT Praha). Oblast aplikací biomateriálů připravených z organicko-anorganických hybridních materiálů je natolik obsáhlá, že zde uvádím pouze ilustrativní příklady konkrétních aplikací.

Jednou z nejrozšířenějších aplikací hybridních materiálů typu ORMOCER v medicíně je výroba dentálních výplní (obr. 25), které slouží jako náhrada dosavadních amalgámových výplní. Výhodou těchto typů hybridních materiálů je jejich vysoká biokompatibilita, vysoká adheze k zubní sklovině, tvrdost a minimální srážlivost (pod 2 % objemová). Výplně se zpravidla vytvrzují účinkem UV záření po dobu 20 sekund [131]. Další z výhod hybridních materiálů je jejich struktura, která je velmi podobná struktuře zubní tkáně, jak uvádí ve své práci Sivakumar a Valiathan [132]. První zubní výplně tohoto typu byly komerčně dostupné již v roce 1988 [133].



Obr. 25: SEM snímek dentální výplně - pravá část snímku [131].

U ortopedických náhrad a fixátorů vyrobených z Co-Cr slitin, nerezové oceli nebo titanu se hybridní materiály používají v podobě ochranných antikoročních vrstev. Například na nerezovou ocel typu 316L (obr. 26) se nanáší hybridní vrstvy tvořené kombinací TMSPM (v originále jako TMSM) a TEOS [134]. Samotné kovy a jejich slitiny ve fyziologickém roztoku podléhají korozi. Poměrně významné uplatnění nachází hybridní materiály také v tkáňovém inženýrství, kde se využívají jako substráty pro růst buněk, jak již bylo detailněji uvedeno v kapitole 2.3.4.



Obr. 26: SEM snímek nerezové chirurgické oceli 316L s hybridní vrstvou TMSM -TEOS [134].

2.5 Nanokompozitní hybridní materiály

Anorganické a organické komponenty ve velikosti nanometrů mohou být namíchány v podstatě v jakémkoliv poměru, což vede k vytvoření organicko-anorganických hybridních nanokompozitů. Povaha rozhraní mezi organickými a anorganickými složkami byla použita ke klasifikaci hybridních nanokompozitů do dvou tříd [135]. Třída I odpovídá všem systémům, kde organické a anorganické komponenty mají mezi sebou pouze slabé interakce, jako jsou van der Waalsovy síly, vodíkové vazby nebo elektrostatické síly. Naopak ve třídě II je alespoň část organických a anorganických komponent spojena prostřednictvím silné chemické vazby (kovalentní nebo iontové). Metody sol-gel jsou svojí povahou i flexibilitou velmi vhodné pro zavedení 'křehké' organické molekuly nebo nanočástice do hybridní sítě. Nanokompozity lze připravit metodou sol-gel dvěma způsoby. První způsob spočívá v rozptýlení nanočástic v roztoku před hydrolýzou nebo již v hotovém solu pomocí ultrazvuku. Nanočástice se však pouze zafixují do hybridní sítě. U druhého způsobu nanočástice vznikají až během přípravy materiálu [135-139].

2.5.1 Barevné nanokompozitní hybridní materiály

Barevné nanokompozitní hybridní materiály ve formě tenkých vrstev mohou být připraveny metodou sol-gel imobilizováním nanočástic barevných netoxických pigmentů nebo organických barviv do hybridní sítě [140-142]. Organická barviva mají několik výhod, např. vyšší intenzitu absorpce světla a velmi širokou dostupnost, díky níž je možné získat barvy nejen ve viditelném spektru, ale i v infračervené oblasti [143-146]. Vysoká rozpustnost organických barviv v mnoha typech hybridních matic je podmínkou pro získání intenzivní barevné vrstvy, a to i při malé tloušťce vrstvy. Barevné nanokompozitní hybridní vrstvy mají výborné mechanické vlastnosti např. vyšší tvrdost [147] a odolnost proti oděru, dobře snášejí také mytí [148].

Nanokompozitní ORMOCERové vrstvy lze připravit i s předem zvoleným barevným odstínem, nanést na substrát ve vrstvách několika mikrometrů a vytvrdit fotochemicky pomocí UV záření nebo tepelně při 200 °C (některé i při 130 °C) s vysokou reprodukovatelností žádaného odstínu. Dekorace jsou téměř nerozeznatelné od materiálu vybarveného ve hmotě, neobsahují selenidy a toxické kovy. Vrstvy je možné nanést několika

různými technikami např. máčením, stříkáním, válci, sítotiskem, i vícebarevně inkoustovým tiskem na různé pevné materiály [107]. Lze je však použít i na barvení textilií [149].

Mezi hlavní problémy většiny aplikací barviv u barevných nanokompozitních hybridních materiálů patří intenzita a stálost barvy. Barevná intenzita závisí především na množství barviva v matrici. Na kvalitní intenzivní barevné nátěry je třeba rozptýlit velké množství barviva v matrici a zároveň se vyhnout shlukování molekul. Fotochemická molekulární degradace je způsobena světlem. Stabilita molekul barviv závisí nejen na stavbě a vlastnostech matric, ale také na agregaci barviva, která je jednou z hlavních příčin fotodegradace molekul barviva. Almaral-Sánchez a kol. [150] připravili tvrdé, vysoce opticky kvalitní barevné červené vrstvy na skleněných substrátech. Vrstvy byly připraveny metodou sol-gel kombinací prekurzorů MMA, TEOS a TMSPM v molárním poměru 1:1:0,5 a blíže nespecifikovaného komerčního červeného organického barviva. Z hybridních vrstev vytvořená homogenní organicko-anorganická matrice obsahuje velmi dobře rozptýlené organické molekuly barviva. Autoři ve své publikaci dále popisují, že optická kvalita transparentních barevných hybridních vrstev je velmi dobrá a intenzita závisí na množství organického barviva v hybridní vrstvě.

2.5.1.1 Aplikace barevných nanokompozitních hybridních materiálů

Jednou z mnoha aplikací barevných nanokompozitních hybridních materiálů jsou barevné ozdobné nátěry na sklo (obr. 27) a plasty [107]. Další aplikací barevných hybridních nanokompozitů jsou fotonická zařízení. Nanokompozitní hybridní materiály na bázi oxidu křemičitého mají pro tvorbu fotonických zařízení několik výhod. Mnoho prekurzorů je komerčně dostupných nebo je lze snadno modifikovat, syntetizovat. Reaktivita prekurzorů je řízena pomocí kyselin, zásad nebo nukleofilních katalyzátorů, výsledné hybridní materiály obecně nejsou toxické.



Obr. 27: Barevné nanokompozitní hybridní vrstvy nanosené na skle [107].

Optické studie prováděné na barevných nanokompozitních hybridních materiálech mají různé cíle, patří mezi ně například izolování molekul barviv v sol-gel matrici, určené ke studiu jejich barvení, přenos energie v pevné matrici při použití světélkující molekuly jako sondy průběhu metody sol-gel, nebo získání materiálu s konkrétními optickými vlastnostmi založenými na vlastnostech organických a anorganických chromoforů [151-153]. Důraz je kladen také na výzkum v oblasti pevných laserových materiálů s imobilizovanými barvivem, na výrobu optických pamětí metodou PHB (photochemical hole burning) a fotochromismus [153,154].

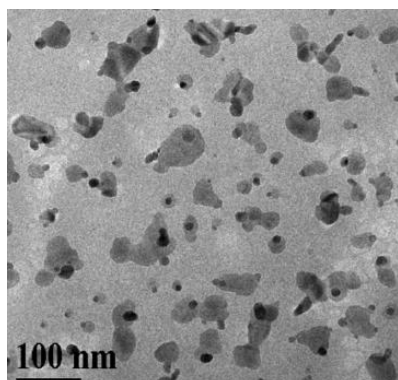
Nové barevné nanokompozitní hybridní materiály demonstrují význam nekovalentního spojení optických hostů v molekulách hostitele. Toto spojení dovoluje efektivně zvyšovat obsah barviv v hybridních matricích, zároveň řídit jejich rozptyl a snižovat mobilitu. Samozabarvovací hybridní materiály mají atraktivní vlastnosti pro takové aplikace jako jsou optické přepínače a optická paměťová média. Barevné nanokompozitní hybridní materiály jsou použitelné například pro fotonické materiály [107] jejichž vlastnosti jsou generovány anorganickou složkou, dále mohou hrát také důležitou roli při navrhování nových luminoforů pro přenos energie mezi anorganickými chromofory a chromofory organických barviv [154] nebo luminiscenčních vrstev [153].

2.5.2 Nanokompozitní hybridní materiály s nanočásticemi TiO₂

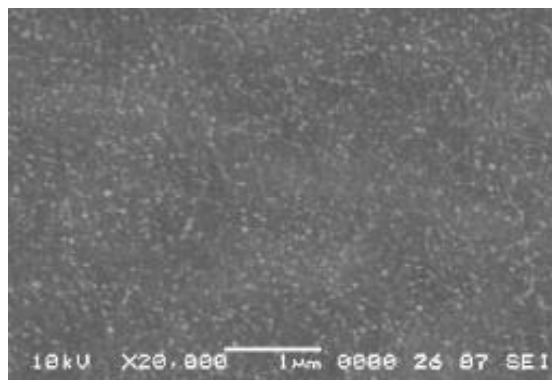
V současné době existuje o nanokompozitních hybridních materiálech, připravených pomocí metod sol-gel a obsahujících ve své matrici nanočástice oxidu titaničitého, poměrně velké množství informací. Na tomto místě zmíním pouze dvě vybrané publikace, které se zabývají přípravou a vlastnostmi nanokompozitních hybridních materiálů s nanočásticemi TiO₂ v podobě vrstev.

Wang a kol. [155] studovali vlastnosti nanokompozitních hybridních vrstev připravených kombinací prekurzorů MMA a TMSPM (v originále jako MSMA) pomocí nových bezhydrolytických metod sol-gel. Nanokompozitní vrstvy obsahovaly v hybridní matrici nanočástice oxidů titaničitého a také křemičitého. Velikost obou druhů nanočástic se pohybovala v rozmezí 60-70 nm (obr. 28a). Nanočástice byly velmi dobře rozptýleny v hybridní matrici (obr. 28b). Autoři ve své publikaci dále uvádí, že teplotní a mechanická odolnost hybridní matrice může být přidávkou nanočástic TiO₂ a SiO₂ výrazně zvýšena.

Nanočástice TiO_2 také mohou zachytávat radikály uvolněné při zvýšené teplotě a bránit tak degradaci hybridní matrice.



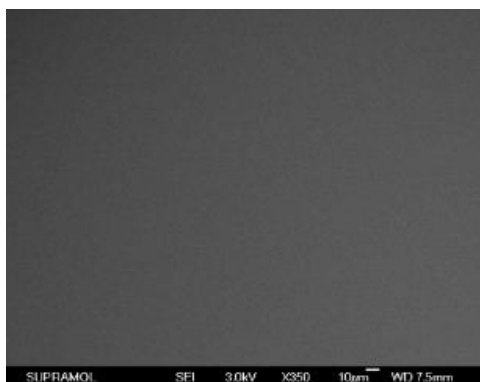
a) TEM



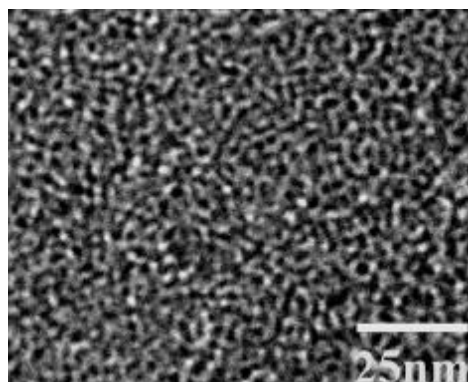
b) SEM

Obr. 28: Vlevo TEM snímek nanočástic TiO_2 a SiO_2 **a)**, vpravo SEM snímek připravené nanokompozitní hybridní vrstvy s nanočásticemi TiO_2 a SiO_2 **b)** [155].

Yifei a kol. [156] studovali index lomu a optické vlastnosti nanokompozitních hybridních vrstev (obr. 29a) připravených ze solu na bázi GPTMS metodou sol-gel a obsahujících nanokrystaly TiO_2 s anatasovou strukturou. Nanokrystaly (obr. 29b) TiO_2 o průměrné velikosti 4 nm byly připraveny samostatně hydrolyzou alkoxidu $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ s využitím kyselého katalyzátoru (HNO_3). Následně byly přidány do solu na bázi GPTMS, ve kterém byly velmi dobře rozptýleny. Jejich obsah v hybridním solu se pohyboval v rozmezí od 10 do 50 hmotn. %.



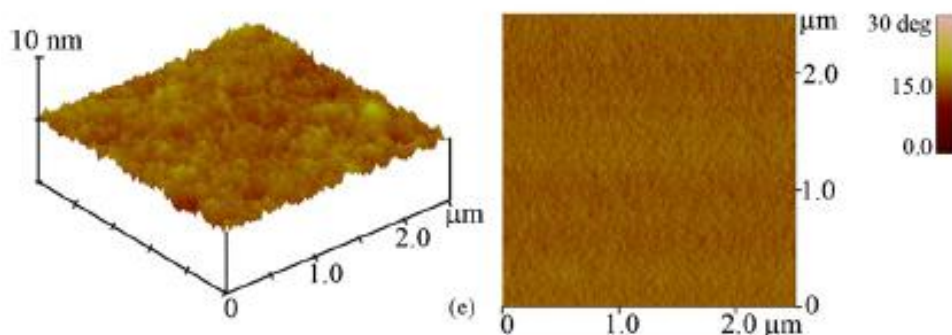
a) SEM



b) TEM

Obr. 29: SEM snímek nanokompozitní hybridní vrstvy **a)** a TEM snímek nanokrystalů TiO_2 s anatasovou strukturou **b)** [156].

Připravené nanokompozitní hybridní vrstvy byly vysoce transparentní a jejich povrch byl poměrně hladký, jak dokazuje jeden ze snímků pořízených pomocí AFM (obr. 30). Index lomu vrstev se, v závislosti na obsahu nanokrystalů TiO_2 , pohyboval při vlnové délce 632,8 nm v rozmezí 1,502 až 1,663. Vrstvy vykazovaly poměrně dobrou teplotní odolnost (cca 200 °C). Uvedené vlastnosti je činí vhodnými pro aplikace v oblasti ochrany povrchů optických materiálů, jako antistatické a antireflexní vrstvy.



Obr. 30: AFM snímek nanokompozitní hybridní vrstvy, mající index lomu 1,663[156].

2.5.2.1 Význam a charakteristika TiO_2

Řada výzkumných center po celém světě se zabývá účinky a fixací nanočástic oxidu titaničitého (TiO_2) pomocí různých metod a na různé materiály. Oxid titaničitý je zkoumán pro svou chemickou odolnost, optické vlastnosti a fotokatalytické účinky. Díky fotokatalytickým účinkům dokáže TiO_2 rozkládat různé organické sloučeniny a působit baktericidně. Vzhledem ke svým unikátním vlastnostem je TiO_2 ve stále větší míře aplikován v různých oborech lidské činnosti (čištění vzduchu, odpadních vod, likvidace odpadních látek, nové antibakteriální materiály atd.) [157].

Oxid titaničitý je velmi stabilní sloučenina, vyskytující se v krystalickém stavu ve třech krystalových modifikacích, kterým odpovídají tři různé minerály: rutil, brookit a anatas. Obě tetragonální struktury (rutilová a anatasová) jsou běžnější a lze je snadno vyrobit, naproti tomu brookit, který má ortorombickou krystalickou strukturu, se v průmyslových produktech nevyskytuje. Rutilový typ se používá převážně v průmyslových výrobcích (např. barvy). Anatas vykazuje obvykle vyšší fotoaktivitu než rutil. Oxid titaničitý se často používá jako

pigment, důvodem je jeho výrazný jas a velmi vysoký index lomu ($n = 2,7$). TiO_2 pohlcuje UV záření a přeměňuje jej na neškodné teplo. V práškové formě výrazně rozptyluje světlo a má vysokou opacitu. Jako pigment zajišťuje bělost a neprůhlednost barev, povlaků, plastů, papíru, inkoustů, potravin, kosmetiky a léčiv (např. tablet, či zubních past) [158,159].

2.5.2.2 Aplikace nanokompozitních hybridních materiálů s nanočásticemi TiO_2

Nanokompozitní hybridní materiály na bázi TiO_2 našly a stále nalézají uplatnění v řadě průmyslových oborů (sklářství a keramika, strojírenství, chemický, automobilový, textilní průmysl aj.). V podobě vrstev se používají například při výrobě plastových automobilových čelních i reflektorových skel. Transparentní topcoat s nanočásticemi TiO_2 o průměrné velikosti d_{50} 20 - 50 nm je odolnější proti poškrábání než sklo, chrání lak a plastová skla před poškozením [160,161]. Nanopovlaky na skle a keramice mohou vytvořit vrstvy, na nichž neulpívá špína, mastnota, vodní kámen ani otisky prstů. Příčinou samočištění je jemně nanostrukturovaný povrch, na němž se neudrží částice nečistot, které jsou strhávány kapkami vody. Samočisticí „easy-to-clean“ nanokompozitní hybridní vrstvy se využívají pro speciální obkládačky a dlaždice, sanitární keramiku a pro skla sprchových koutů [161].

Velmi podobně tento efekt funguje také na „samočisticích tkaninách“. První „samočisticí tkaninu“ připravili v roce 2004 Sin a Daoud [162]. Jejich průkopnická technologie vychází z využití ultratenké vrstvy nanočástic TiO_2 , která je blíže nespecifikovaným způsobem fixována na vybrané tkanině. Vrstva s nanočásticemi TiO_2 se aktivuje působením UV záření a vzdušného kyslíku, postupně dochází k fotokatalytickému oxidačnímu odbourávání nečistot (organických látek) i mikroorganismů přičemž konečným produktem může být voda a CO_2 . Podle autorů [162] rychlost reakce roste úměrně s aktivní plochou TiO_2 .

3 CÍLE PRÁCE

V první fázi disertační práce jsem se zabývala přípravou a studiem vlastností organicko-anorganických hybridních materiálů na bázi 3-(trimethoxysilyl)propyl methakrylátu (TMSPM) s využitím metody sol-gel. Součástí mé práce byla také příprava nanokompozitních organicko-anorganických materiálů s organickými molekulami (zejména organickými barvivy) nebo anorganickými nanočásticemi (oxid titaničitý).

Ve druhé fázi disertační práce jsem se zabývala principiální použitelností připravených hybridních a nanokompozitních hybridních materiálů pro modifikaci vlastností povrchů různých materiálů (plasty, kovy, anorganické nekovové materiály, textilie). Níže uvádím konkrétní cíle disertační práce:

❖ ***Vývoj hybridních organicko - anorganických vrstev na bázi TMSPM***

Optimalizace podmínek přípravy organicko-anorganických solů a výsledných hybridních vrstev pomocí radikálové a tepelné polymerizace s využitím různých typů radikálových katalyzátorů a kyselin katalyzujících hydrolyzu a polykondenzaci.

❖ ***Příprava organicko - anorganických hybridních vrstev na bázi TMSPM-TEOS***

Stanovení vlivu poměru prekursorů TMSPM-TEOS v solu na vlastnosti výsledných vrstev.

❖ ***Stanovení základních vlastností organicko-anorganických hybridních vrstev***

Stanovení tloušťky vrstev, indexu lomu, kvality povrchu, chemické a mechanické odolnosti a porozity.

❖ ***Příprava barevných nanokompozitních hybridních vrstev***

Příprava barevných nanokompozitních vrstev s imobilizovanými organickými barvivy na polypropylenové textilie (spolupráce s KTC FT TUL).

❖ ***Příprava nanokompozitních hybridních vrstev s nanočásticemi TiO_2 a testování jejich vlastností***

Vývoj nanokompozitních hybridních vrstev na bázi TMSPM s nanočásticemi TiO_2 . Testování vlivu obsahu nanočástic ve vrstvách na jejich mechanické vlastnosti, testování fotokatalytické aktivity připravených vrstev, testování antibakteriálních účinků vrstev proti různým druhům bakterií, zejména pak proti bakterii MRSA (Meticilin Rezistentní Staphylococcus Aureus, spolupráce s KCH FP TUL).

4 POUŽITÉ EXPERIMENTÁLNÍ METODY

Většina experimentálních dat a výsledků byla získána metodami a technikami popisovanými níže v letech 2008 až 2011 v laboratořích Katedry chemie Fakulty přírodovědně-humanitní a pedagogické a v laboratořích povrchového inženýrství Katedry materiálu Fakulty strojní Technické univerzity v Liberci. Část výsledků týkající se především přípravy solů pochází ze stáže v laboratořích AM2N, ENSCM École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, Francie v roce 2009. Kvalita připravených vrstev byla kromě Katedry materiálů Fakulty strojní, zjišťována také na Katedrách textilních materiálů a netkaných textilií Fakulty textilní Technické univerzity v Liberci a na Fakultě priemyselných technológií v Púchove (Trenčianská univerzita, Slovensko).

4.1 Metoda sol-gel

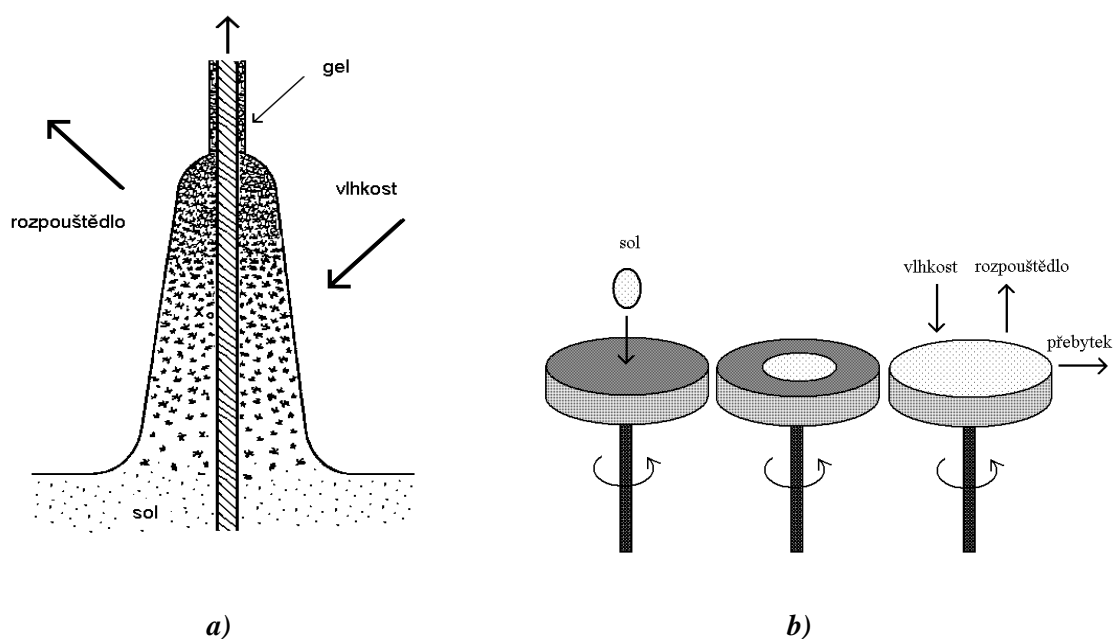
Základní postup této metody byl již uveden v kapitole 2.2.2. Postup přípravy solu pro nanášení vrstev zahrnoval rozpuštění výchozích surovin (alkylalkoxysilanů) v bezvodém rozpouštědle (izopropylalkohol) za vzniku pravého roztoku. Hydrolyzačními a polykondenzačními reakcemi po přidavku vody a kyselého katalyzátoru (kyseliny) vznikl sol, který byl nanášen na substráty buď vytahováním (dip-coating), nebo odstředováním (spin-coating). Schéma obou metod je uvedeno na obrázku 31.

Metoda vytahování (dip-coating, obrázek 31a) je založena na pravidelném vytahování substrátu ze solu. Podle rychlosti tažení a dalších vlastností solu se výsledná tloušťka vrstvy pohybuje v rozmezí 15 až 400 nm. Každý systém (koncentrace solu, jeho chemické složení, konkrétní podmínky atd.) má určitou maximální hodnotu tloušťky vrstvy na jedno vytažení. Při větší tloušťce již dochází k odlupování nebo praskání vrstvy během přípravy. Zvětšení tloušťky vrstvy lze dosáhnout opakovaným procesem namočení, vytažení a tepelného zpracování [33].

Metoda odstředování (spin-coating, obrázek 31b) byla vyvinuta pro přípravu vrstev fotorezistů na substráty v mikroelektronice nebo pro přípravu vrstev na skla s rotační symetrií, např. optické čočky. Tloušťka vrstvy se pohybuje od 15 do 300 nm opět v závislosti na rychlosti otáčení, poloze substrátu a dalších vlastnostech solu [33].

Pro nanášení vrstev vytahováním bylo použito komerční tažné zařízení firmy Microton s regulovanou rychlostí tažení v 8 krocích v rozmezí 1 cm.min⁻¹ až 20 cm.min⁻¹. Nanášení

vrstev odstředováním bylo prováděno na zařízení vyrobeném na TUL, jehož základem je elektrický motorek s rychlostí 3000 otáček za minutu.



Obr. 31: Schéma metod přípravy vrstev: vytahování (dip-coating) **a)**, odstředování (spin-coating) **b)** [33].

4.2 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie (IR spektroskopie) je jednou ze spektroskopických metod zaměřených na sledování interakcí molekul s elektromagnetickým zářením. Je-li vzorek vystaven elektromagnetickému záření v infračervené oblasti, absorbuje pouze záření určité vlnové délky odpovídající energii rozdílu rotačních a vibračních stavů v přítomných molekulách a iontech s kovalentními vazbami, záření ostatních vlnových délek propustí.

Celá oblast infračerveného spektra je charakterizována rozmezím vlnových délek $7,8 \cdot 10^{-7}$ m až $1 \cdot 10^{-4}$ m. Nejčastěji analyticky využívanou oblastí infračervené spektroskopie je však oblast $2,5 \cdot 10^{-6}$ m až $2,5 \cdot 10^{-5}$ m, ve které mají charakteristické absorpční pásy organické funkční skupiny a molekuly. V infračervené spektroskopii se místo vlnové délky zpravidla používá vlnocet a tak je použité záření charakterizováno rozmezím 4000 cm^{-1} až 400 cm^{-1} [163,164].

Měření reflexních IR spekter vzorků solí a vrstev bylo provedeno na přístrojích FTIR Spectrometer Spectrum-One (Perkin-Elmer) a Spectrometer Avatar 320 (Nicolet) na KCH FP

TUL (Ing. Jana Müllerová, Ph.D.). Na obou FTIR spektrofotometrech byla použita reflexní technika pomocí ATR nástavce s krystalem ZnSe (Spectrum One víceodrazový nástavec, Avatar 320 jednodrazový nástavec). V případě kapalných vzorků byl sol nakápnut na krystal ATR nástavce a měření bylo provedeno po odpaření rozpouštědla. V případě pevných vzorků (po tepelném zpracování) byly silnější vrstvy sejmuty z teflonové podložky a přitisknuty na krystal ATR nástavce.

4.3 Nukleární magnetická rezonance

Nukleárně magnetická rezonance (NMR) je spektroskopická technika sloužící ke zjišťování chemické struktury zejména organických sloučenin. Atomová jádra mnoha prvků rotují kolem své osy a mají vnitřní moment hybnosti tj. spin. Protože tato rotující jádra obsahují protony nesoucí kladný náboj, projevují se jako miniaturní magnety a mohou tak interagovat s vnějším magnetickým polem charakterizovaným magnetickou indukcí B_0 . Pokud je vzorek s jádry nesoucími kladný náboj vložen mezi póly silného magnetu, natočí se spiny jader jen v určitých směrech. Spiny jader se orientují buď ve směru (paralelně) nebo proti směru (antiparalelně) vloženého magnetického pole. Paralelní orientace má o něco nižší energii a je tedy energeticky výhodnější než antiparalelní orientace. Rozdíl energií závisí na síle aplikovaného vnějšího magnetického pole. Ozařují-li se orientovaná jádra elektromagnetickým zářením vhodné frekvence, absorpcí jeho energie přejdou do stavu s vyšší energií (jsou v rezonanci s použitým zářením). Sledováním změn ve frekvenci absorbovaného záření lze detekovat i velmi malé změny ve vazebných podmínkách a chemickém okolí sledovaných atomů [164,165].

²⁹Si-NMR spektrum předpolymerizovaného solu bylo proměřeno na ENSCM Montpellier, Francie v rámci zahraniční stáže na přístroji Brand NMR 300 MHz, Bruker Advance.

4.4 Rastrovací elektronová mikroskopie

Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) je založena na interakci elektronů s hmotou. Proud izoenergetických elektronů ve vakuu dopadá na povrch pozorovaného objektu a interaguje s ním. Z řady možných typů interakce elektronů s hmotou využívá rastrovací elektronová mikroskopie zpětně odražené elektrony (elektrony s energií stejnou nebo pouze mírně sníženou proti energii dopadajících elektronů) a sekundární elektrony (elektrony

vyražené z valenčních vrstev atomů vzorku s řádově nižší energií). Zpětně odražené elektrony poskytují hlavně dílčí informaci o materiálovém složení vzorku (intenzita elektronů se zvyšuje s průměrnou atomovou hmotností atomů v místě dopadu paprsku), naproti tomu sekundární elektrony jsou velmi citlivé na povrchovou topografii (reliéf) vzorku [166].

Pro orientační sledování kvality vrstev byl použit rastrovací elektronový mikroskop Phenom (KNT FT TUL, doc. Ing. Petr Exnar, CSc.). Vybrané vzorky byly podrobněji snímkovány na přístroji VEGA (KTM FS TUL, Ing. Vladimír Kovačič, Ing. Jana Grabmüllerová). Část vzorků byla také snímkována na mikroskopu Field emission SEM Hitachi S4800 na European Institute of Membranes, Montpellier, Francie v rámci zahraniční stáže.

4.5 Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil (AFM) se používá k trojrozměrnému zobrazování povrchů v nanoměřítku. Princip AFM je založen na vzájemné meziatomové přitažlivosti. Základem AFM je velmi ostrý hrot, který je upevněn na ohebném nosníku (cantilevru). Během měření se hrot pohybuje po povrchu (kontaktní režim) nebo těsně nad povrchem vzorku (bezkontaktní režim) v pravidelném rastru. Je-li povrch vzorku nerovný, má nosník v různých místech vzorku různou velikost ohnutí, sledováním závislosti ohnutí na poloze na vzorku lze sestavit extrémně zvětšený obraz malé plochy povrchu vzorku. Metoda dosahuje velmi vysokého rozlišení a může zobrazovat i jednotlivé atomy [167].

Povrch vybraných vrstev byl sledován pomocí AFM mikroskopu NT-206 (Micro test Machines, Belarus) v kontaktním módu s Si_3N_4 hrotem, typ MikroMasch CSC21/AlBS (kontaktní síla $k = 2 \text{ N/m}$). Rozměr sledovaných míst byl $10 \times 10 \text{ }\mu\text{m}$ nebo $4 \times 4 \text{ }\mu\text{m}$. Měření bylo provedeno na FPT v Púchove, Slovensko (Ing. Iveta Staňová, Ph.D.). Povrch vybraných nanokompozitních vrstev s nanočásticemi TiO_2 byl sledován pomocí AFM mikroskopu, který je spojen s optickým profilometrem firmy FRT GmbH. Rozměr sledovaných míst byl $10 \times 10 \text{ }\mu\text{m}$ nebo $3 \times 3 \text{ }\mu\text{m}$. Měření bylo provedeno na KMT FS TUL (Ing. Marta Horáková, Ph.D.).

4.6 Spektrofotometrie ve viditelné a blízké ultrafialové oblasti

Spektrofotometrie ve viditelné a blízké ultrafialové oblasti (UV/VIS spektrofotometrie) patří mezi základní spektroskopické metody. Princip metody spočívá v měření prostupu UV a VIS záření danou látkou v závislosti na vlnové délce tohoto záření. Dopadající záření v látce vyvolává přechody valenčních elektronů ze základního do excitovaného stavu a při tom dochází k absorpci tohoto záření. Podíl záření, které prošlo materiálem, se označuje jako transmitance. Vedle absorpce záření ve hmotě vzorku se však uplatňuje i odraz záření na mezifázovém rozhraní vzduch – vzorek, jehož intenzita závisí (vedle kvality povrchu) hlavně na rozdílu indexu lomu prostředí (vzduchu) a vzorku. Pokud je ve vzorku další mezifázové rozhraní (tenká vrstva na substrátu), uplatňuje se i rozdíl jejich indexů lomu a dále (v případě tenkých vrstev) i interference záření v této vrstvě. Těchto efektů lze využít pro výpočet indexu lomu a tloušťky tenkých vrstev [68].

Pro měření prostupů byl použit přístroj GBC Cintra 202 s integrační koulí (KCH FP TUL, Kateřina Müllerová) v rozsahu 400 až 750 nm. Metodika stanovení indexu lomu a tloušťky vrstev byla předmětem diplomové práce [168] a jedním z výstupů grantu SGS [169]. Získané výsledky byly validovány porovnávacím měřením na elipsometru VASE (J. A. Woollam Company) na Univerzitě Pardubice (Ing. Miroslav Bartoš).

4.7 Stanovení měrného povrchu a porozity vrstev

Specifický povrch, velikost pórů a porozita materiálů se určuje fyzikální adsorpcí plynu (převážně dusíku) na povrchu pevné látky při teplotě kapalného dusíku. Experimentálně se změří adsorpčně desorpční izoterma adsorbovaného plynu, tj. závislost množství adsorbovaného plynu na relativním tlaku p/p_0 (p_0 je tlak nasyceného adsorbovaného plynu) při postupném zvyšování tlaku plynu (adsorpční křivka) a po dosažení hodnoty p_0 snižování tlaku plynu (desorpční křivka). Fyzikální adsorpce závisí na relativně slabých van der Waalsových silách mezi adsorbovanými molekulami plynu a adsorbujícím povrchem zkoušeného materiálu [170].

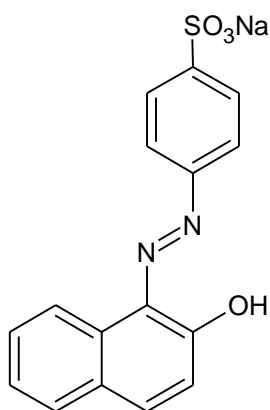
Specifický povrch je standardně stanovován z více experimentálních hodnot při adsorpci při nízkých hodnotách relativních tlaků p/p_0 v rozmezí 0,05 až 0,3 pomocí teorie BET (Brunauer, Emmett a Teller). Tato teorie zobecňuje teoretickou Langmuirovu rovnici pro vícevrstvou adsorpci, obecně poskytuje nejspolehlivější výsledky a je běžně používána jako standardní metoda stanovení měrného povrchu. Další adsorpce vede k tvorbě multivrstev za

úplného zaplnění pórů kapalným plynem. Po úplném zaplnění pórů lze ze znalosti hustoty adsorbátu vypočítat celkový objem pórů. Z průběhu adsorpčně desorpční křivky lze také například metodou BJH určit distribuci velikosti přítomných pórů. Vzhledem ke složitosti používaných vztahů a výpočtů jsou všechny tyto hodnoty charakterizující materiály zpracovávány speciálními programy dodávanými s přístroji [171].

Pro proměření měrného povrchu, distribuci velikosti pórů a objem pórů byl použit přístroj Autosorb IQ-MP (Quantachrome Instruments, USA) založený na adsorpci dusíku respektive kryptonu při teplotě kapalného dusíku (KCH FP TUL, doc. Ing. Petr Exnar, CSc.).

4.8 Stanovení fotokatalytické aktivity vrstev

Princip stanovení fotokatalytické aktivity vrstev spočívá ve sledování rychlosti degradace vybraného organického barviva při osvětlení v přítomnosti testované vrstvy. Vzhledem k všeobecným požadavkům na organické barvivo (vhodná absorpce záření ve viditelné oblasti a co nejmenší v UV oblasti, co nejmenší absorpce záření produktů jeho rozkladu, nízká adsorpce barviva na stěny cely i na zkoušené vrstvy atd.) bylo na KMT FS TUL [172] jako modelová látka vybráno barvivo ACID ORANGE 7 (4-((2-hydroxy-1-naftyl)azo)benzensulfonan sodný) $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$, ve zkratce AO7. Strukturní vzorec tohoto barviva je na obrázku 32, absorpční maximum barviva AO7 je při 485 nm.



Obr. 32: *Struktura barviva ACID ORANGE 7 [172].*

Stanovení fotokatalytické aktivity připravených vrstev bylo proměřeno na UV/ VIS spektrofotometru Lambda 35 Perkin Elmer na KMT FS TUL (Ing. Marta Horáková, Ph.D.). Použitá koncentrace barviva AO7 byla 20 mg.dm^{-3} , zdrojem záření byla xenonová UV zářivka XE 150 WEASYSOURCE od firmy LOT-ORIEL. Rychlost fotokatalytického rozkladu barviva působením sledované vrstvy byla vypočítána z rychlosti poklesu koncentrace AO7 v roztoku v daném čase [172].

4.9 Testování oděruvzdornosti vrstev

Principem metody je sledování počtu mechanických působení (za definovaných podmínek) na sledovanou vrstvu potřebných k prodření vrstvy na podklad. Testování vrstev bylo prováděno na přístroji ELCOMETER 1720 Washability tester (obr. 33) s „umělým prstem“ jako třecím segmentem (Ing. Jiří Cerman, Ph.D., diplomant Petr Kubín, Mgr. Veronika Zajícová) na KMT FS TUL. Jednalo se o plstěný kotouč o průměru 65 mm a šířky 10 mm, který se smýkal po testovaném povrchu definovanou rychlostí 37 cyklů za minutu. Tento třecí segment je součástí vybavení experimentálního zařízení. Velikost přídavného zatížení třecího segmentu byla 675 g. Testovaný vzorek byl uchycen do rámu pomocí oboustranné lepicí pásky [173]. Vyhodnocování opotřebení bylo prováděno pomocí optické mikroskopie na mikroskopu Nikon EPIPHOT 200 při zvětšení 50x nebo 100x. Příslušný pokus byl ukončen po zjištění prodření vrstvy na podklad. Testování bylo opakováno na více vzorcích a na závěr statisticky zpracováno.



Obr. 33: ELCOMETER 1720 Washability tester [173].

4.10 Testování antibakteriálních účinků vrstev

Antibakteriální účinky vybraných hybridních vrstev byly testovány na bakteriálních kmenech *Escherichia Coli*, *Staphylococcus Aureus* a Methycilin Rezistentní *Staphylococcus Aureus* (MRSA). Bakteriální kmeny byly zakoupeny z České sbírky mikroorganismů, kategorie B, Přírodovědecké fakulty MU Brno (kmen *Escherichia Coli* má označení ATCC 9637, kmen *Stafylococcus Aureus* ATCC 1260 a kmen Methycilin Rezistentní *Stafylococcus Aureus* - MRSA ATCC 33591).

Testované vzorky s nanesenou bakteriální suspenzí byly ozařovány ve stanovených časových intervalech pod zářivkou Philips special (Actinic BL F15T8, oblast záření UV-A, rozsah 315-400 nm). Vzorky bakteriálních kultur byly ve stanovených časových intervalech vyočkovávány na Petriho misky s krevním agarem, který obsahuje beraní erytrocyty (dodavatel firma BIO-RAD). Misky s vyočkovánými bakteriálními kulturami byly inkubovány v termostatu Memmert při 37,5 °C po dobu 24 hodin. Metodika testování antibakteriálních účinků vrstev byla postupně vyvíjena na základě získávaných výsledků a je podrobněji popsána v kapitole 5.4.4.1 (KCH FP TUL, Mgr. Irena Šlamborová Ph.D., KMT FS TUL, Mgr. Veronika Zajícová).

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST, VÝSLEDKY A DISKUZE

Experimentální část disertační práce vychází a částečně navazuje na experimenty Hanušové [1]. Práce je rozdělena do dvou základních linií. První linie je věnována přípravě solů a optimalizaci podmínek jejich přípravy, dále pak vlastní přípravě vrstev. Druhá je věnována studiu vlastností připravených hybridních a nanokompozitních hybridních vrstev nanesených na různé typy substrátů. Vzhledem k úzké provázanosti a specifičnosti experimentů a jejich výsledků jsou popisy postupů, příslušné výsledky a diskuze umístěny v rámci jednotlivých kapitol společně, bez dělení na samostatnou experimentální část a část výsledky a diskuze.

5.1 Příprava výchozích solů

5.1.1 Použité chemikálie a obecný postup přípravy solů

Pro přípravu solů byly použity chemikálie specifikované v tabulce 1. Většina chemikálií byla používána v dodaném stavu, pouze izopropylalkohol byl pro zajištění standardních podmínek dosušován varem pod zpětným chladičem po dobu 3 hodin s kovovým hořčíkem aktivovaným jodem v atmosféře suchého dusíku nebo syntetického vzduchu (prakticky bezvodé plyny z tlakových lahví, dodavatel Linde).

Všechny soly byly připravovány následujícím obecným způsobem. Vypočítané množství BPO bylo rozmícháno v polovině vypočítaného množství IPA. Směs byla míchána při pokojové teplotě až do úplného rozpuštění BPO. Mezi tím, co se BPO rozpouštělo, bylo vypočítané množství prekursoru (TMSPM, případně TEOS a TMSPM) přidáno přes septum do baňky naplněné syntetickým vzduchem. K prekursoru byla následně přidána čtvrtina vypočítaného množství IPA. Směs byla míchána elektromagnetickým poteflonovaným míchadlem cca 30 minut. Po této době byl do roztoku za stálého míchání při zvýšených otáčkách přidán roztok zvolené kyseliny a deionizované vody ve zbylé čtvrtině IPA. Celá směs byla opět 30 minut míchána při pokojové teplotě (řízená hydrolýza vazeb C-O-Si a zároveň částečná polykondenzace vazeb Si-OH a Si-O-alkyl). Po této době byl do reakční směsi přidán rozpuštěný BPO v IPA a opět vše důkladně mícháno po dobu 30 minut.

Nakonec byla provedena předpolymerizace při zvýšené teplotě. Sol byl udržován za varu pod zpětným chladičem na olejové lázni o teplotě 95 – 99 °C po dobu 35 minut. Po této době byl sol ochlazen, aby se pozastavila polymerizace a uskladněn v polyethylenové lahvičce na tmavém místě. Experimentálně bylo pomocí FTIR spektroskopie ověřeno, že doba životnosti BPO v solu byla cca 3 týdny (po více než třech týdnech již nebylo možné ze solu připravit kvalitní vrstvy).

U vrstev jako výsledného produktu byl sol následně jednou z vybraných metod uvedených v kapitole 4.1 nanesen na substrát a převeden na gel částečným odpařením rozpouštědla a dokončením hydrolyzy a polykondenzace v důsledku působení vlhkosti z okolí. V závěrečné fázi přípravy došlo vlivem tepelného zpracování k úplnému odpaření rozpouštědla z hybridního materiálu (vrstvy) za vzniku xerogelu a dokončení polymerizace radikálovým mechanismem (80 - 90 °C) nebo tepelně (150 °C). Uvedené teploty jsou již výsledkem optimalizace přípravy solů.

5.1.2 Optimalizace solů připravených pouze z TMSPM

V první fázi experimentálních prací byla připravena řada solů (AC1 až AC44) na bázi pouze TMSPM bez a s využitím různých iniciátorů radikálové polymerizace (viz tabulka 2) a s různým podílem vody a kyseliny chlorovodíkové v reakční směsi. Veškeré podmínky přípravy se podařilo optimalizovat až u solu s označením AC44+BPO, který byl následně zvolen jako výchozí sol pro přípravu kvalitních hybridních vrstev. Základní složení výchozí reakční směsi pod označením AC44+BPO, obsahující pouze prekurzor TMSPM je uvedeno v tabulce 3.

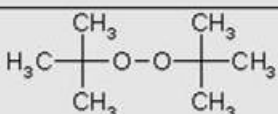
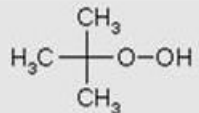
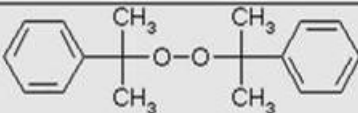
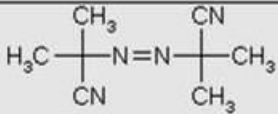
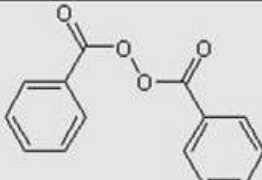
Z původní široké škály testovaných iniciátorů radikálové polymerizace byly vybrány jako nejvhodnější BPO a AIBN, které podle údajů [174] iniciují polymerizaci při teplotách 80 °C a 90 °C. Během varu solu pod zpětným chladičem se tyto katalyzátory zaktivovaly a započaly polymerizaci organické části hybridního polymeru. Ostatní testované katalyzátory radikálové polymerizace (dikumyl peroxid, terc-butyl hydroperoxid a di-terc-butyl peroxid) iniciovaly polymerizaci až při vysokých teplotách a za používaných experimentálních podmínek (předpolymerizace solu při 80 °C) neměly na polymerizaci organické části hybridního polymeru prokazatelný vliv. Většinou se aktivovaly až v další fázi, a to vlivem vysokých teplot během tepelného zpracování vrstev v peci. Hybridní vrstvy, ve kterých byly tyto katalyzátory přítomny, však měly i po 3 až 5 hodinách v peci při teplotách až 210 °C

špatnou adhezi k podkladu (daly se setřít ubrouskem), nebo nebyly dostatečně zpolymerizované (lepily se). Radikálové katalyzátory BPO a AIBN poskytovaly prakticky shodné výsledky. Vzhledem k lepší dostupnosti a nižší teplotě iniciace BPO, která se více blíží teplotě varu IPA, byly další přípravy solů prováděny pouze s BPO.

Tabulka 1: Specifikace použitých chemikálií.

Chemikálie	Dodavatel	Zkratka
Tetraethoxysilan (Tetraethylorthosilicate for synthesis 98 %)	Merck	TEOS
3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylát (3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate 98 %)	Sigma-Aldrich	TMSPM
N,N-azobis(isobutyronitril) (α,α' Azoisobutyronitrile)	Fluka	AIBN
Dibenzoylperoxid (Benzoyl peroxide 75 % remainder water)	Sigma-Aldrich	BPO
Di-terc-butyl peroxid (Di-tert-butyl peroxide 98 %, Luperox [®] DI)	Sigma-Aldrich	-----
Terc-butyl hydroperoxid (Tert-butyl hydroperoxide solution purum, 80 % in di-tert-butyl peroxide/ water 3:2)	Sigma-Aldrich	TBHP
Dikumylperoxid (Dicumyl peroxide 98 %)	Sigma-Aldrich	-----
Izopropylalkohol p.a. 99,9 % (obsah vody $\leq 0,1$ %)	Penta	IPA
Kyselina chlorovodíková p.a. (Normanal c = 2 mol.dm ⁻³)	Lachema	HCl
Kyselina octová p.a. 99 %	Lach:ner	CH ₃ COOH
Kyselina trihydrogenfosforečná p.a. 85 %	Lach:ner	H ₃ PO ₄

Tabulka 2: Přehled testovaných iniciátorů radikálové polymerizace [174].

Název	Vzorec	Teplota iniciace
di-terc-butyl peroxid		140 °C
terc-butyl hydroperoxid		180 °C
dikunylperoxid		160 °C
N,N-azobis (isobutyronitril)		90 °C
dibenzoylperoxid		80 °C

Tabulka 3: Základní složení výchozí reakční směsi pro přípravu solu AC44+BPO.

Chemikálie	Objem [ml]	Hmotnost [g]	Sušina [g]	Počet [mol]	Voda [mol]	Kyselina [mol]
TMSPM	3,0	3,135	2,263	0,0126		
IPA	49,0	38,465		0,6401	0,0000	
HCl (2 mol.dm ⁻³)	0,2	0,207			0,0107	0,00040
Deionizovaná voda	0,3	0,300			0,0167	
Radikálový katalyzátor (BPO)		0,100				
Součet	52,5	42,107	2,263	0,6527	0,0273	0,00040
Charakteristika výsledného solu						
g sušiny/ 100 g roztoku	5,37					
g sušiny/ 100 ml roztoku	4,31					
Molární poměr kyselina/ SiO ₂	0,032					
k =	2,163					

Kromě solů, které obsahovaly katalyzátory radikálové polymerizace (BPO nebo AIBN aj.) byly paralelně připravovány a testovány také soly, které radikálové katalyzátory neobsahovaly (označení solů je uvedeno v tabulce 4). Využívalo se přitom informací získaných o TMSPM [80,175], a to že u TMSPM dochází při 150 °C k tepelné polymerizaci methylemethakrylátové skupiny. Tohoto jevu lze využít k případnému dopolymerizování organické části hybridního polymeru. U solů připravovaných bez katalyzátorů radikálové polymerizace nenastala během varu pod zpětným chladičem předpolymerizace organické části hybridního polymeru. Organická síť měla být rovnou vytvořena polymerizací až při tepelném zpracování při teplotě 150 °C po dobu 3 hodin. Připravené soly se však velmi špatně nanášely na substráty. Hybridní vrstvy připravené z těchto solů měly velmi nízkou kvalitu, často nebyly zcela zpolymerizované (lepily se, sloupávaly nebo stíraly). FTIR spektroskopie následně potvrdila, že mechanismus polymerizace hybridních vrstev připravených ze solů bez přítomnosti BPO běží trochu jiným mechanismem, než u hybridních vrstev připravených ze solů s BPO předpolymerizovaných varem. Uvedená zjištění potvrdila nutnost zařazení předpolymerizace solů na bázi TMSPM varem za pomoci radikálových katalyzátorů BPO nebo AIBN pro přípravu kvalitních hybridních vrstev.

Ve druhé fázi práce bylo optimalizováno jednak prostředí přípravy solů a dále pak také přesný poměr vody určující stupeň hydrolyzy vazeb Si – O – R. Polykondenzace vazeb Si – O – Si a tvorba řady polykondenzačních produktů v solu po ukončení stádia předpolymerizace byla následně potvrzena pomocí ²⁹Si-NMR spektroskopie (příloha 11.1). Na základě konzultací během stáže byly všechny soly připravovány v inertní atmosféře argonu nebo dusíku, aby se zabránilo solu v kontaktu s dalšími potencionálními zdroji radikálů a s vlhkostí, které by mohly ovlivňovat průběh polymerizace nebo mít za následek vznik různých nežádoucích produktů. Na stáži se podařilo optimalizovat poměr $k = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{TMSPM}]$ určující stupeň hydrolyzy vazeb Si – O – R ve výchozí molekule TMSPM během přípravy solu. Reakční směsi obsahovaly přesně vypočítaná množství vody pro různé hodnoty k ($k = 1,72; 1,94; 2,16; 2,38; 2,60$) při konstantním obsahu HCl (0,2 ml HCl o koncentraci $c = 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ na 52,5 ml reakční směsi). Po testech nanášení solů metodou spin-coating na podložní skla byl jako nejvhodnější vybrán sol s hodnotou $k = 2,16$. Rozdíly v kvalitě hotových vrstev připravených ze solů s výchozími hodnotami k v uvedeném rozmezí (1,72-2,60) však nebyly příliš významné. Po návratu na TUL byly soly připravovány podobným způsobem jako na stáži, pod septy a v atmosféře bezvodého syntetického vzduchu. Pouze tímto způsobem a za dodržování všech experimentálně ověřených podmínek se dařilo

dosahovat téměř identického průběhu radikálové polymerizace solu připraveného z TMSPM, jak je uvedeno v kapitole 5.1.4 a reprodukovatelných výsledků při přípravě vrstev.

Ve třetí fázi práce byly soly na bázi TMSPM kyselé katalyzovány také jinými kyselinami, kyselinou octovou (přídavek kyseliny do reakční směsi 0,4 ml) nebo fosforečnou (přídavek kyseliny do reakční směsi 0,2 ml). Uvedené kyseliny měly stejnou molární koncentraci jako do té doby používaná kyselina chlorovodíková, tedy $c = 2 \text{ mol.dm}^{-3}$. Cílem přípravy solů s kyselinami octovou a fosforečnou bylo zlepšení průběhu hydrolyzy a polykondenzace společně se snahou zvýšit kvalitu připravovaných hybridních vrstev. Soly, které obsahovaly kyselinu octovou, však nebyly příliš kvalitní. Kyselina octová je velmi slabá organická kyselina, která i přesto, že byla v reakční směsi ve dvojnásobném přebytku oproti testovaným anorganickým kyselinám, pravděpodobně katalyzuje reakce výrazně pomaleji než mnohem silnější kyseliny chlorovodíková nebo fosforečná, které reakce katalyzují podobně. Kyselina octová tedy není příliš vhodným (dostatečně silným) kyselým katalyzátorem hydrolyzy solu TMSPM.

Sol katalyzovaný kyselinou fosforečnou byl připraven za konkrétním účelem, kterým byla snaha zvýšit chemickou odolnost kovových substrátů. Všechny připravené soly prepolymerizované varem byly v podobě vrstev na nekovových a kovových substrátech dopolymerizovávány 3 hodiny při 90 °C nebo 150 °C.

Tabulka 4: Přehled označení vzorků (platí pro soly i vrstvy).

Označení vzorků	Výchozí složení
AC 44 a AC44+BPO	100 % TMSPM katalyzováno HCl
AC 50 a AC50+BPO	100 % TMSPM katalyzováno H_3PO_4
AC 51 a AC51+BPO	100 % TMSPM katalyzováno CH_3COOH

5.1.3 Optimalizace solů série TMSPM - TEOS

Obsah prekurzoru TMSPM v reakční směsi byl postupně nahrazován (v molárním ekvivalentu) TEOS, označení vzorků je uvedeno v tabulce 5. Byly připraveny série solů s výchozími molárními poměry TMSPM : TEOS 100 : 0; 75 : 25; 50 : 50; 25 : 75 a 0 : 100. Molární poměr vody a prekurzorů $k = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{TMSPM} + \text{TEOS}]$ se pohyboval kolem hodnoty 2,16. Předpokladem a cílem přídavku TEOS do reakční směsi bylo větší zesítnění anorganické části hybridního polymeru, které mělo podpořit zvýšení mechanické

odolnosti připravovaných hybridních vrstev. Soly na bázi prekurzorů TMSPM - TEOS obsahující BPO byly předpolymerizovávány opět varem při 80 °C.

Tabulka 5: Přehled označení vzorků série TMSPM - TEOS (platí pro soly i vrstvy).

Označení vzorků	Výchozí složení
AC44 a AC44+BPO	100 % TMSPM
AC45 a AC45+BPO	75 % TMSPM + 25 % TEOS
AC46 a AC46+BPO	50 % TMSPM + 50 % TEOS
AC47 a AC47+BPO	25 % TMSPM + 75 % TEOS
AC48 a AC48+BPO	100 % TEOS

Také v tomto případě se předpolymerizace solů pomocí BPO a varu stala nutnou součástí pro přípravu kvalitních hybridních vrstev (samozřejmě mimo srovnávacích solů AC48 a AC48+BPO připravených ze 100 % TEOS, kde se žádný vliv neprojevil). TEOS sám o sobě nemá žádný vliv na polymerizaci organické části TMSPM. Pokud se BPO do solů s přítomností TMSPM nepřidalo, opět nedocházelo k předpolymerizaci organické části hybridního polymeru. Stejně jako u solů připravených pouze z TMSPM, také v tomto případě vznikaly nekvalitní vrstvy se špatnou adhezí k podkladům. Špatná adheze se projevovala již při nanášení solů na substráty metodou dip-coating, soly nepokrývaly kompaktně povrchy substrátů. U vrstev připravovaných ze solů TMSPM - TEOS s BPO se testovaly dvě různé teploty následného tepelného zpracování (90 °C a 150 °C).

Experimentálně se podařilo potvrdit, že dopolymerizování organické části hybridního polymeru běží při těchto dvou teplotách dvěma různými mechanismy, vznikají tak různé kvalitní vrstvy. Při teplotě 90 °C má na dokončení polymerizace organické části hybridní vrstvy hlavní vliv katalyzátor radikálové polymerizace (BPO). V tomto případě hraje teplota roli pouze jakéhosi podpůrného jevu, pro dokončení polykondenzace anorganické části hybridní vrstvy je tato teplota také poměrně nízká. Obě části hybridní vrstvy tak s velkou pravděpodobností nejsou dostatečně zesíteny. Naopak při teplotě dopolymerizování 150 °C je katalyzátor (BPO) pouze jakýmsi startovacím prvkem, polymerizace se opět rozběhne a vlivem vyšší teploty běží mnohem rychleji. Dojde k většímu zesílení obou sítí a tím ke vzniku mnohem kvalitnější mechanicky odolnější vrstvy, jak bude blíže specifikováno v kapitole 5.2.7.

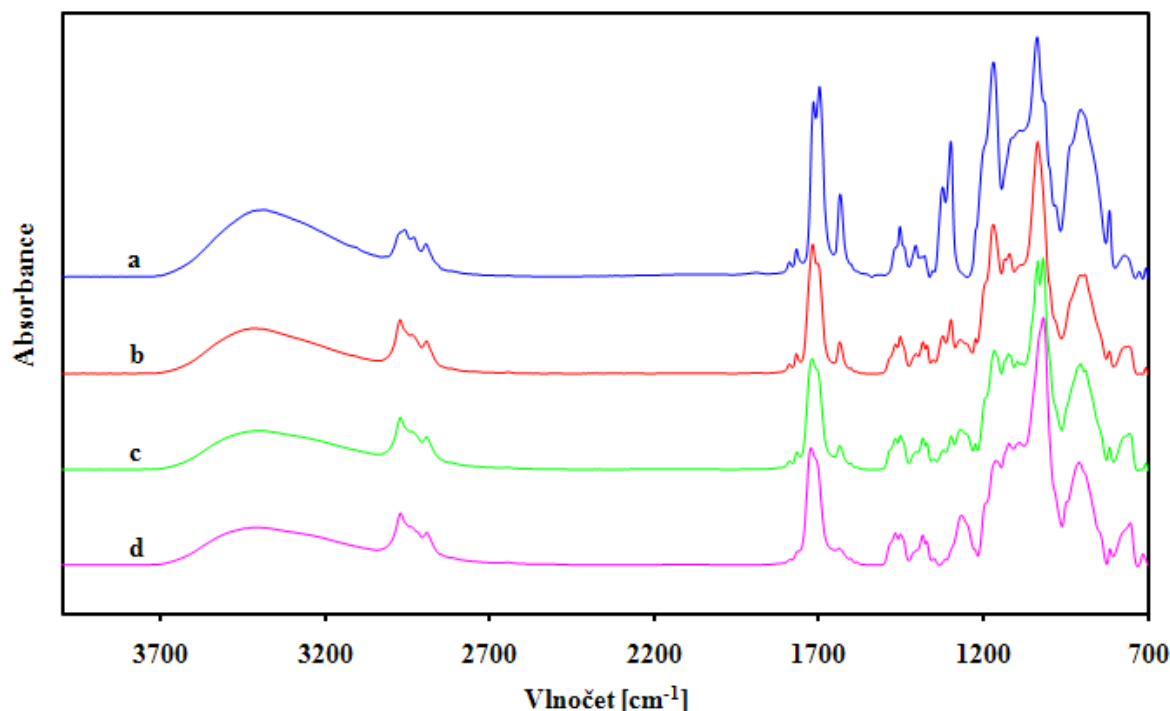
V této sérii byly kromě kombinace TMSPM - TEOS připravovány také soly obsahující jen TMSPM nebo TEOS. Vzhledem k tomu, že TEOS neobsahuje žádné reaktivní organické funkční skupiny schopné polymerizace, nemělo BPO žádný vliv na probíhající reakce. Z tohoto typu solů vznikají anorganické vrstvy. TEOS byl používán pro porovnávání vybraných vlastností s ostatními připravenými kombinacemi solů a vrstev (oděruvzdornost, chemická odolnost, tloušťka a index lomu hybridních vrstev). Z porovnání všech sledovaných vlastností jednoznačně vyplynulo, že vrstvy připravené ze solů v rozmezí výchozích složení 100 % TMSPM (AC44+BPO) až 25 % TMSPM + 75 % TEOS (AC47+BPO) se chovaly obdobně a lze je charakterizovat jako hybridní vrstvy. Při přechodu k vrstvě připravené ze solů na bázi 100 % TEOS (AC48 a AC48+BPO) však nastávala ostrá změna vlastností (viz kapitoly 5.2.5 a 5.2.7), tyto vrstvy byly vzhledem ke své struktuře (tvořeny pouze SiO_2) výrazně rozdílné.

5.1.4 Optimalizace doby předpolymerizace solů

Při prvních pokusech přípravy hybridních vrstev ze solů nezahříváných pod zpětným chladičem bylo zjištěno, že vznikající hybridní vrstvy jsou nekvalitní - sol měl pravděpodobně příliš nízký stupeň agregace (polykondenzace), proto byl stupeň polykondenzace křemičité sítě a polymerizace methylnmethakrylátové skupiny zvýšen varem solů pod zpětným chladičem v prostředí IPA a v přítomnosti BPO. Základní postup zpracování reakční směsi pro přípravu solů byl již popsán v kapitole 5.1.1. Při optimalizačním pokusu byly od okamžiku počátku varu solů až do počátku vzniku gelu ze solů ve stanovených časových intervalech (0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 105, 120, 150, 180, 210, 240, 270 minut) pomocí 1ml injekčních stříkaček přes septum odebírány vzorky (0,2-0,3 ml), které byly okamžitě po odpaření přebytku IPA proměřovány FTIR spektroskopii. Stejný experiment byl 6x opakován a vždy bylo dosaženo téměř identických výsledků.

Již při předběžném pokusu se potvrdilo, že pomocí FTIR spektroskopie lze dobře sledovat postupné změny probíhající v solů během předpolymerizace. Na obrázku 34 jsou vybraná přehledná FTIR spektra solů (po odpaření IPA za laboratorní teploty) ihned po dosažení teploty varu IPA (čas 0 minut, křivka **a**), po dosažení optimálního stupně předpolymerizace pro přípravu kvalitních vrstev (čas 30 minut, křivka **b**), za optimem pro dosažení kvalitních hybridních vrstev (čas 60 minut, křivka **c**) a v oblasti nástupu gelace (čas 240 min, křivka **d**).

Spektra byla normalizována na intenzitu pásu 2890 cm^{-1} (valenční vibrace symetrických C–H vazeb $-\text{CH}_2-$), jehož intenzita se během zahřívání solu neměnila. Přehled přiřazení dalších IR pásů je uveden v tabulce 6.

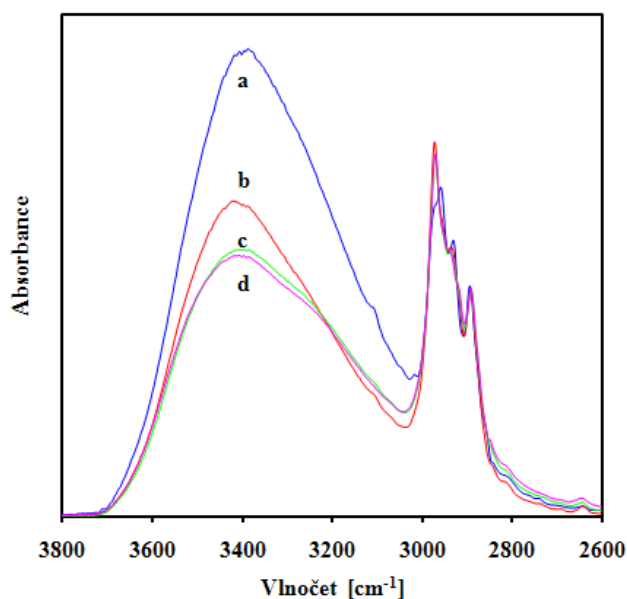


Obr. 34: FTIR spektra solu (křivka **a** – 0 min - dosažení bodu varu solu, křivka **b** – 30 min - optimální stupeň předpolymerizace, křivka **c** – 60 min - za optimem kvality, křivka **d** – 240 min - oblast nástupu gelace).

Tabulka 6: Přiřazení pásů ve FTIR spektru.

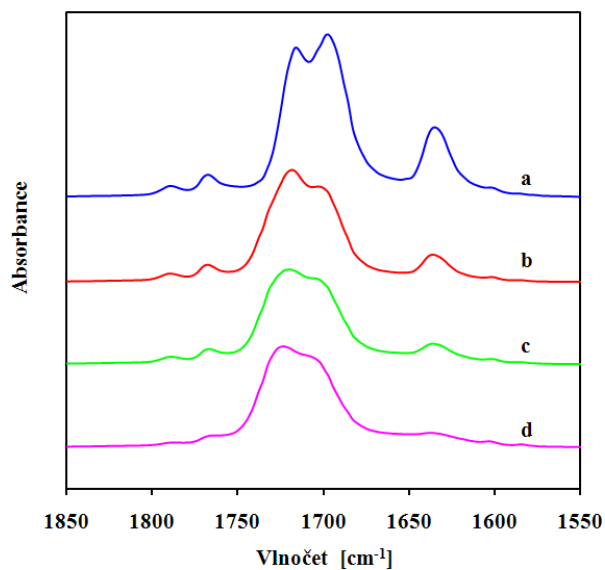
Vlnová délka [cm^{-1}]	Popis vazeb
cca 3400	valenční vibrace O-H vazeb
cca 2980	valenční vibrace asymetrické C-H vazby ($-\text{CH}_3$)
cca 2950	valenční vibrace asymetrické C-H vazby ($-\text{CH}_2-$)
cca 2930	valenční vibrace symetrických C-H vazeb ($-\text{CH}_3$)
cca 2890	valenční vibrace symetrických C-H vazeb ($-\text{CH}_2-$)
1787 a 1767	valenční vibrace C=O vazeb (BPO)
cca 1695 - 1730	valenční vibrace C=O vazeb (MMA)
1633	valenční vibrace C=C vazeb
cca 1500 - 650	skeletální vibrace („finger print“)
cca 1250 - 750	valenční vibrace Si-O-Si

Z přehledných FTIR spekter je patrné, že ke změnám docházelo prakticky ve všech oblastech pásů. Na obrázku 35 je detail oblasti 2600 až 3800 cm^{-1} , ze kterého vyplývá, že intenzita pásu příslušejícího vazbám O-H (cca 3400 cm^{-1} , v našem případě Si-O-H) se snižovala s časem. Zpočátku rychlý a později již velmi pomalý pokles intenzity se shoduje s předpokladem postupné polykondenzace zhydrolyzovaného produktu TMSPM. Kolem 30. minuty zahřívání poklesla intenzita tohoto pásu na cca 68 % jeho výchozí hodnoty, stále však v solu probíhaly polykondenzační reakce poměrně velkou rychlostí. Sol byl stále vysoce aktivní. Kolem 60. minuty se již rychlost polykondenzačních reakcí výrazně zpomalila, intenzita pásu odpovídající vazbám O-H dosáhla cca 55 % výchozí hodnoty. U postupně rostoucích makromolekul v solu (s křemičitou i vznikající methylnmethakrylátovou sítí) se již pravděpodobně projevil stérický efekt brzdící tuto reakci.



Obr. 35: Detail FTIR spektra solu v závislosti na čase. Čas od počátku varu solu (křivka **a** – 0 min, křivka **b** – 30 min, křivka **c** – 60 min, křivka **d** – 240 min).

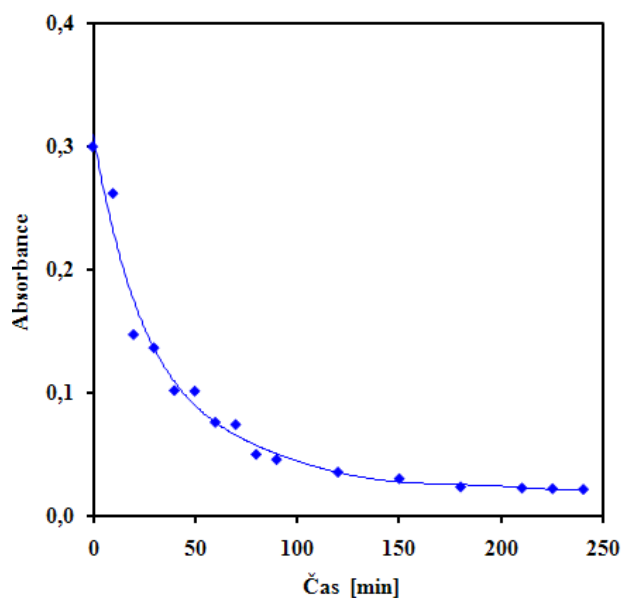
Na obrázku 36 v oblasti 1550 až 1850 cm^{-1} jsou dobře identifikovatelné pásy odpovídající změnám dvojných vazeb C=C ubývajících vlivem polymerizace methylnmethakrylátové skupiny (1633 cm^{-1}), skupině C=O z methylnmethakrylátové skupiny (dvojitý pás v oblasti 1695 až 1730 cm^{-1}) a dvěma pásům odpovídajícím skupině C=O z BPO (1767 a 1787 cm^{-1}).



Obr. 36: Detail FTIR spektra solu v závislosti na čase. Čas od počátku varu solu (křivka **a** – 0 min, křivka **b** – 30 min, křivka **c** – 60 min, křivka **d** – 240 min).

Přiřazení pásů: 1633 cm^{-1} C=C z methylnmethakrylátové skupiny, 1695 až 1730 cm^{-1} C=O z methylnmethakrylátové skupiny, 1767 a 1787 cm^{-1} C=O z BPO.

V grafu 2 je uvedena časová závislost hodnoty absorpance pásu odpovídajícího dvojným vazbám C=C (obr. 36). Tvar závislosti se blíží parabole a po 30 minutách dosahuje pouze 45 % výchozí hodnoty při začátku varu. Z tohoto jevu lze usuzovat, že více než polovina dvojných vazeb je již v této době zpolymerizována.

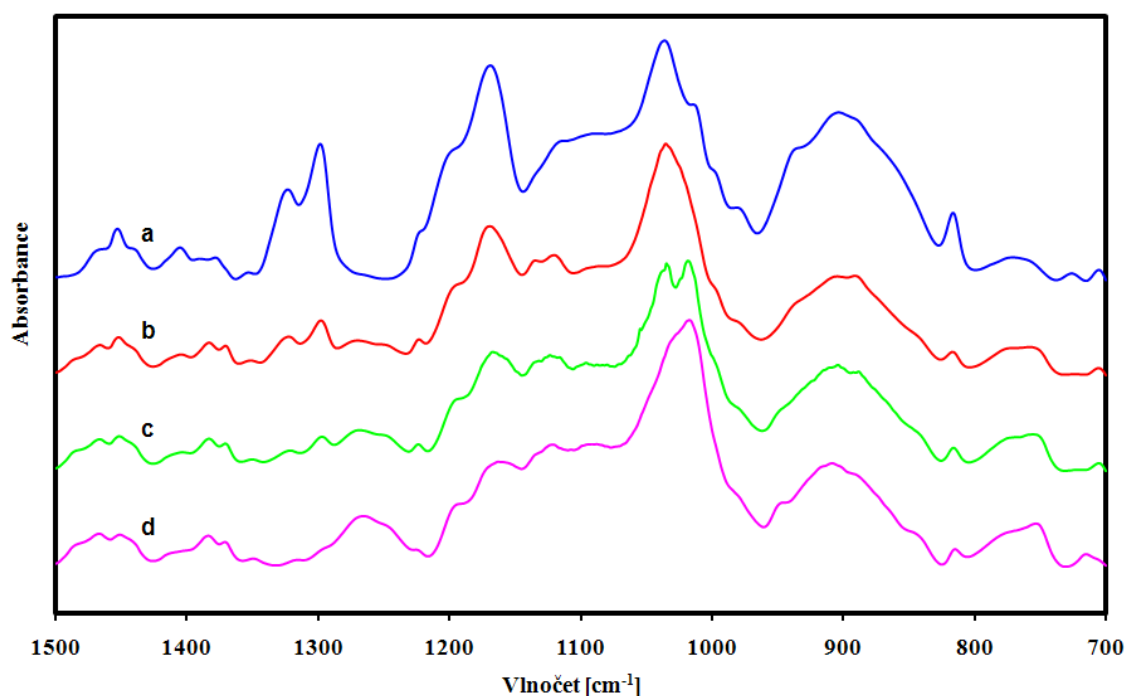


Graf 2: Závislost intenzity pásu 1633 cm^{-1} (C=C vazba z methylnmethakrylátové skupiny) solu na čase, počítáno od počátku varu.

Tvar i poloha dvojitého pásu odpovídajícího skupině C=O z methylmethakrylátové skupiny (obr. 36) velmi dobře korespondují s údaji, které uvádí Rosero - Navarro a kol. [176]. Postupné změny tvaru i polohy tohoto pásu odrážejí změny ve vznikající makromolekule, nejsou však jednoznačně interpretovatelné.

Naproti tomu pokles intenzity pásů odpovídajících vazbě C=O z BPO (obr. 36) během zahřívání potvrdil postupný rozklad BPO. Důležité však je zjištění, že i po 240 min zahřívání solu zůstala část BPO nerozložena. Kontrolou solu pomocí FTIR spektroskopie, který byl skladován při laboratorní teplotě na tmavém místě v polyethylenové lahvičce, bylo prokázáno, že i po 14 dnech bylo v solu přítomno dostatečné množství BPO pro následné dokončení radikálové polymerizace.

Zbývající část spektra (obrázek 37, oblast 700 až 1500 cm^{-1}) obsahuje skeletální pásy spolu s řadou pásů odpovídajících vibracím vazeb Si–O–Si. Interpretace těchto pásů je nejednoznačná, poloha i intenzita jednotlivých pásů však ukazuje na plynulé změny ve struktuře vznikajících makromolekul bez radikálních skokových změn.



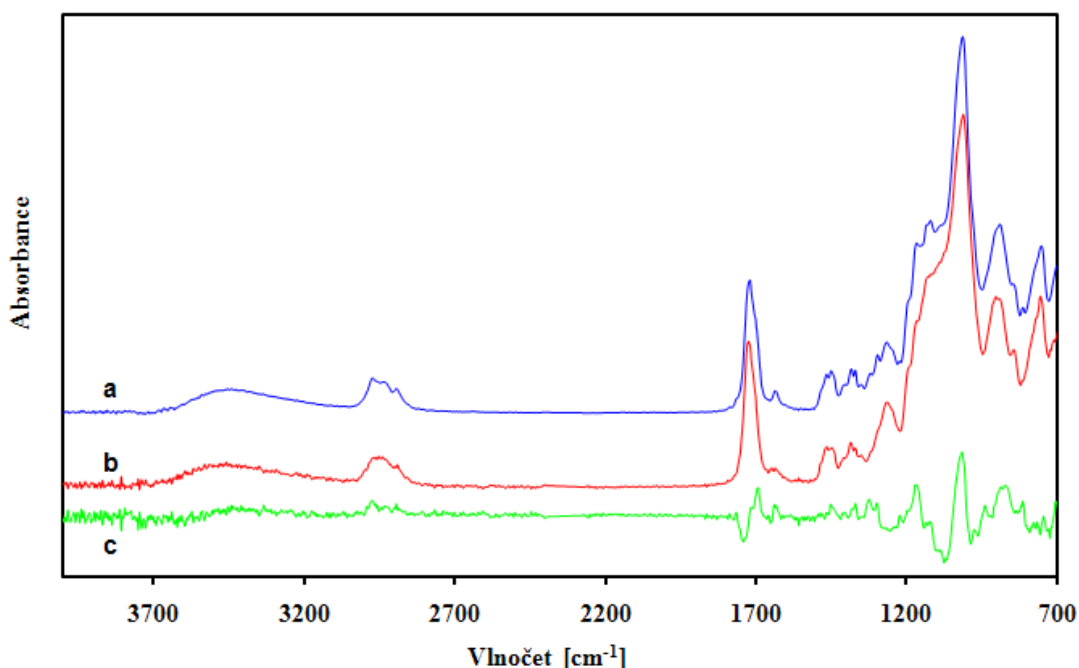
Obr. 37: Detail FTIR spektra solu v závislosti na čase. Oblast 700 až 1500 cm^{-1} - skeletální pásy spolu s řadou pásů odpovídajících vibracím vazeb Si–O–Si.

5.1.5 Dokončení polymerizace solu a vznik hybridního materiálu (vrstvy)

Po nanesení solu na substrát některou ze zmíněných metod je nutné ponechat primární vrstvu v mírně vlhkém laboratorním prostředí k odpaření zbylého rozpouštědla (IPA) a dále k absorpci vlhkosti z okolního prostředí. Tato vlhkost dokončí hydrolyzu zbývajících alkoksysilanových skupin. Následnými polykondenzačními reakcemi dojde ke vzniku gelu. Takto vytvořená vrstva je však měkká a má nedostatečnou mechanickou odolnost, proto je nutné ji dodatečně tepelně zpracovat, aby došlo ke zhutnění anorganické křemičité sítě, zafixování hybridní vrstvy na podklad a k dokončení polymerizace organické (methylemethakrylátové) sítě. Pro dokončení polymerizace radikálovým mechanismem pomocí BPO byla experimentálně zjištěna optimální teplota 90 °C po dobu 3 hodin. Nižší i mírně vyšší teplota způsobovala nedostatečný stupeň polymerizace a špatnou adhezi hybridní vrstvy k substrátům. Špatná adheze hybridní vrstvy nanesené například na korundu se projevila také v nemožnosti určení indexu lomu a tloušťky vrstvy při teplotách zpracování 70 a 110 °C z měření závislosti prostupu viditelného světla na vlnové délce.

Mechanicky kvalitnější hybridní vrstva byla získána teplotní polymerizací při 150 °C po dobu 3 hodin. Pro některé substráty (polypropylen a podobné plasty, některé textilie) je však tato teplota již příliš vysoká. Nižší teplota (například 130 °C) je pro tepelnou polymerizaci nedostatečná, naopak vyšší teploty (170 °C a výše) se projevily horší adhezí hybridní vrstvy na substrát a opět nemožností určení indexu lomu a tloušťky vrstvy z měření závislosti prostupu viditelného světla na vlnové délce. Dokončení polymerizace hybridních vrstev při teplotách 90 °C nebo 150 °C zajišťovalo vrstvám zahřátým následně na vyšší teploty (až 220 °C, viz kapitola 5.1.6) stále dobrou adhezi k substrátům. Z experimentálních výsledků tedy vyplývá, že dokončení polymerizace hybridní vrstvy je možné buď radikálovým mechanismem při 90 °C nebo tepelnou polymerizací při 150 °C.

Z porovnání FTIR spekter vzorků hybridních vrstev zpracovaných při dvou různých teplotách (obr. 38) je patrné, že spektra jsou si podobná, nejsou však identická. Velmi slabý pás při 1633 cm^{-1} po polymerizaci při 90 °C dokazuje přítomnost malého množství vazeb $\text{C}=\text{C}$ ve vzorku a tím neúplnou polymerizaci. Dále jsou ve spektru patrné mírné posuny především v poloze dvojitého pásu odpovídajícího skupině $\text{C}=\text{O}$ z methylemethakrylátové skupiny (1695 až 1730 cm^{-1}) a v oblasti skeletálních vibrací a vibrací $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (700 až 1250 cm^{-1}).



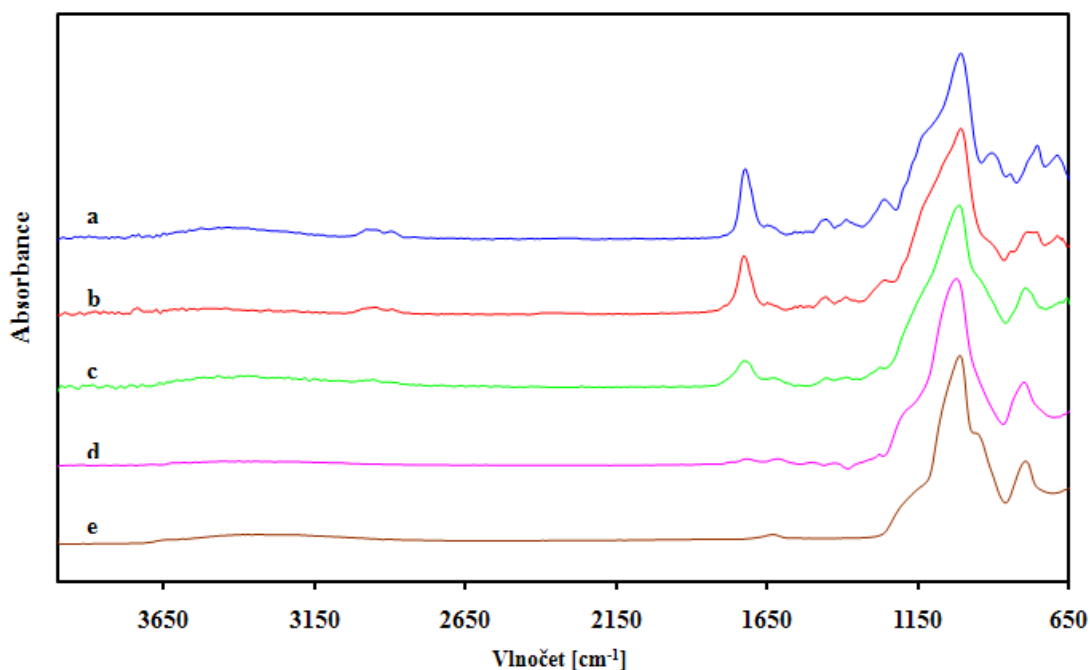
Obr. 38: FTIR spektrum hybridní vrstvy připravené z TMSPM po tepelném zpracování (křivka **a** – 90 °C/ 3 h, křivka **b** – 150 °C/ 3 h, křivka **c** – diferenční křivka).

S těmito údaji korespondují výsledky zjištěných indexů lomu a tloušťek připravených hybridních vrstev na optickém polykrystalickém korundu uvedených v kapitole 5.2.5. Po tepelném zpracování při 150 °C je produkt (hybridní polymer) lépe zpolymerizovaný, získává se tak hutnější a mechanicky odolnější vrstva (viz kapitola 5.2.7). Pokud to teplotní výdrž substrátu dovoluje, je výhodnější provést dokončení polymerizace při 150 °C.

5.1.6 Teplotní odolnost připraveného hybridního materiálu (vrstvy)

Vzorky hybridních vrstev připravené na teflonu byly tepelně dopolymerizovány při 150 °C/ 3 h. Po sundání z teflonového podkladu byly následně zahřívány na hliníkové folii na teploty 170, 190, 220, 240, 260, 280, 300 a 400 °C vždy po dobu 3 hodin. Pro porovnání byl prakticky shodným postupem jako z TMSPM připraven vzorek z TEOS, který po hydrolyze a tepelném zpracování při 400 °C/ 3 h neobsahuje žádné organické skupiny.

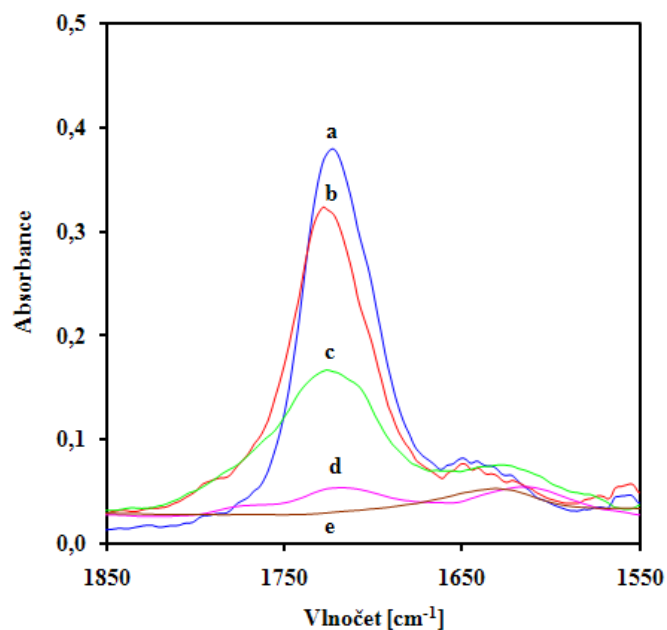
Na obrázku 39 jsou uvedena vybraná FTIR spektra tepelně zpracovaných vzorků. Od teploty 150 °C do teploty 220 °C byla spektra prakticky totožná. Až nad teplotou 220 °C došlo ke změnám a proto je možné považovat teplotu 220 °C za horní hranici teplotní stability připravené hybridní vrstvy.



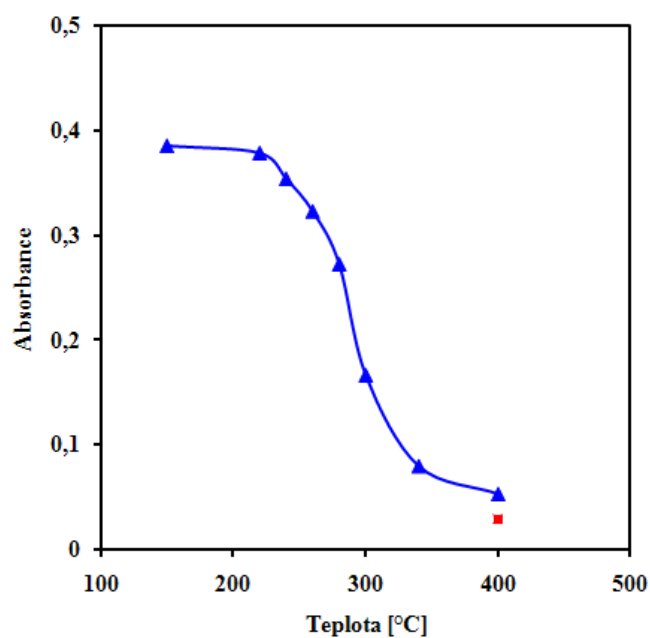
Obr. 39: FTIR spektrum hybridního materiálu připraveného z TMSPM,
závislost na teplotě tepelného zpracování

(křivka **a** – 220 °C/ 3 h, křivka **b** – 260 °C/ 3 h, křivka **c** – 300 °C/ 3 h, křivka **d** – 400 °C/ 3 h,
křivka **e** – SiO₂ získaný z TEOS, 400 °C/ 3 h).

Graf 3 znázorňuje detail oblasti 1550 až 1850 cm⁻¹ obsahující pás odpovídající skupině C=O z methylnmethakrylátové skupiny. Z výsledků je patrný pokles intenzity tohoto pásu s rostoucí teplotou tepelného zpracování. I po tepelném zpracování při teplotě 400 °C/ 3 h však v materiálu zbylého z hybridní vrstvy připravené z TMSPM stále ještě zůstává malé množství organických skupin. Podrobněji je teplotní závislost intenzity pásu skupiny C=O z methylnmethakrylátové skupiny uvedena v grafu 4.



Graf 3: Detail FTIR spektra hybridního materiálu připraveného z TMSPM, závislost na teplotě tepelného zpracování
(křivka **a** – 220 °C/ 3 h, křivka **b** – 260 °C/ 3 h, křivka **c** – 300 °C/ 3 h, křivka **d** – 400 °C/ 3 h, křivka **e** – SiO₂ získaný z TEOS, 400 °C/ 3 h).



Graf 4: Závislost intenzity pásu 1724 cm⁻¹ (C=O vazba z methylmethakrylátové skupiny) na teplotě, standardizováno na pás 1014 cm⁻¹ (Si-O-Si vibrace).
Červený čtvereček náleží SiO₂ získanému z TEOS.

5.2 Studium vlastností připravených hybridních vrstev

5.2.1 Substráty použité pro nanášení vrstev

Laboratorní podložní skla značky Marienfeld o rozměrech 76 x 26 x 1 mm ze zásob KCH FP TUL. Korundové destičky z optického polykrystalického korundu, dodavatel firma Petra, Turnov. 100% polypropylenová tkanina s označením 140 GA690200, výrobce Hedva, a.s. Moravská Třebová, ze zásob Katedry textilní chemie (KTC) FT TUL. Destičky z polykarbonátu, polypropylenu a polymethylmethakrylátu, dodavatel Isolit – Bravo, Jablonné nad Orlicí. Automobilová (hlubokotažná) ocel DC05 (označení dle EN 10152), výrobce Duferco, ze zásob Katedry strojírenské technologie (KSP) FS TUL. Leštěná ocel 19436 (odpovídá nástrojové vysokolegované chromové oceli ČSN (STN) 419436) ze zásob Katedry materiálů (KMT) FS TUL. Hliníková folie (alobal) a hliníkové destičky ze zásob KCH FP TUL.

5.2.2 Předúprava substrátů před nanášením vrstev

Skleněné a korundové substráty

- ❖ Vzorky byly nejprve ponechány 3 hodiny v 1 % roztoku Hellmanexu (speciální komerční čistič optického skla), poté byly opakovaně opláchnuty destilovanou vodou a ponechávány v destilované vodě v ultrazvuku po dobu 5 minut (mechanické odstranění nečistot z povrchu substrátu) a opět opláchnuty destilovanou vodou. V dalším kroku byly substráty na několik desítek vteřin ponořeny do roztoku kyseliny dusičné ředěné v poměru 1:1, opakovaně opláchnuty destilovanou vodou a IPA. Vyčištěné substráty byly ponechány v čerstvém IPA až do upotřebení.

Kovové substráty

- ❖ Vzorky připravené z automobilové oceli o rozměrech 2 x 5 cm byly v první fázi čištění ponořeny do technického benzínu a ponechány po dobu 1 minuty v ultrazvuku, ten samý krok byl následně opakován s cyklohexanem. V další fázi čištění byly substráty opláchnuty IPA a ponechány až do upotřebení v exsikátoru (bezprašné prostředí).

- ❖ Kulaté vzorky leštěné vysokolegované chromové oceli byly ponořeny do IPA a ponechány po dobu 5 minut v ultrazvuku, následně opláchnuty v čistém IPA a sušeny v exsikátoru (bezprašné prostředí).
- ❖ Hliníkové folie o rozměrech 2 x 5 cm a hliníkové destičky o rozměrech 4 x 10 cm byly vyčištěny stejným způsobem jako substráty z vysokolegované chromové oceli.

Plastové substráty

- ❖ Polypropylenové, polymethylmethakrylátové a polykarbonátové vzorky byly nejprve omyty jarem, následně několikrát destilovanou vodou. Poté byly substráty ponořeny do kádinky s IPA a ponechány v ultrazvuku po dobu 5 minut, na závěr byly opláchnuty čistým IPA a až do upotřebení v něm ponořeny.

Textilní substráty

- ❖ Vzorky 100 % polypropylenové tkaniny o velikosti 2 x 4 cm byly opakovaně po dobu 5 minut smáčeny v dichlormethanu (odstranění organických nečistot). Po vyjmutí se zbytek dichlormethanu nechal volně odpařit. Vzorky byly až do upotřebení uloženy v exsikátoru.

5.2.3 Kvalita povrchu připravených hybridních vrstev

Kvalita povrchu hybridních vrstev byla sledována řadou metod a technik. Prvními použitými metodami byly světelná mikroskopie, rastrovací elektronová mikroskopie a AFM mikroskopie. Pomocí těchto metod byl zjišťován vzhled a morfologie povrchu připravených hybridních vrstev nanesených na různých substrátech.

5.2.3.1 Světelná a rastrovací elektronová mikroskopie

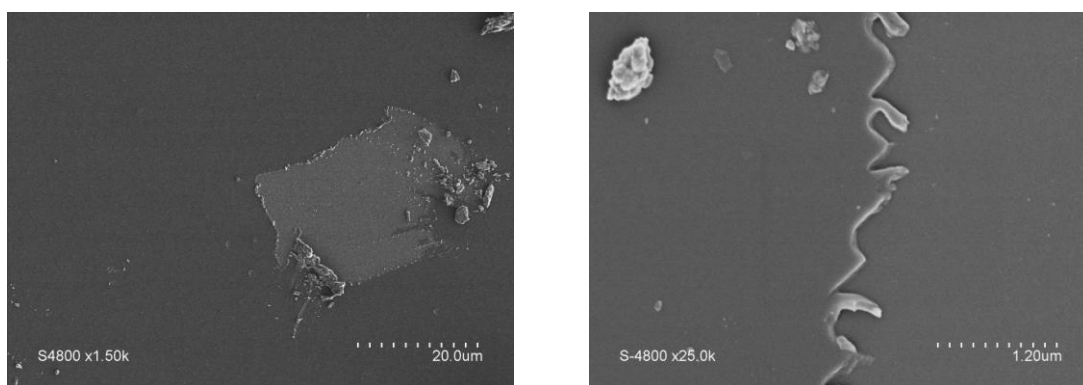
Připravené hybridní vrstvy byly na substrátech pozorovatelné makroskopicky (obr. 40 vlevo). Vzhledem k tomu, že vrstvy perfektně kopírovaly povrchy substrátů, byly v mikroskopech viditelné buď jejich okraje (obr. 40 vpravo), nebo byla přítomnost vrstev na substrátech patrná pouze v místech, kde se v nich vytvořila vada či škrábanec (obr. 41 až 43). Jak dokazuje obrázek 40 vpravo, hybridní vrstva nanesená na tvrzeném polypropylenu je velmi kvalitní a dokonale zalévá povrchové škrábance přítomné na polypropylenu.

Nejlépe byla kvalita hybridních vrstev viditelná na skleněných substrátech. Jak potvrzují obrázky 41 až 43, vrstva je pravidelná a její povrch je hladký. Podmínkou přípravy kvalitní

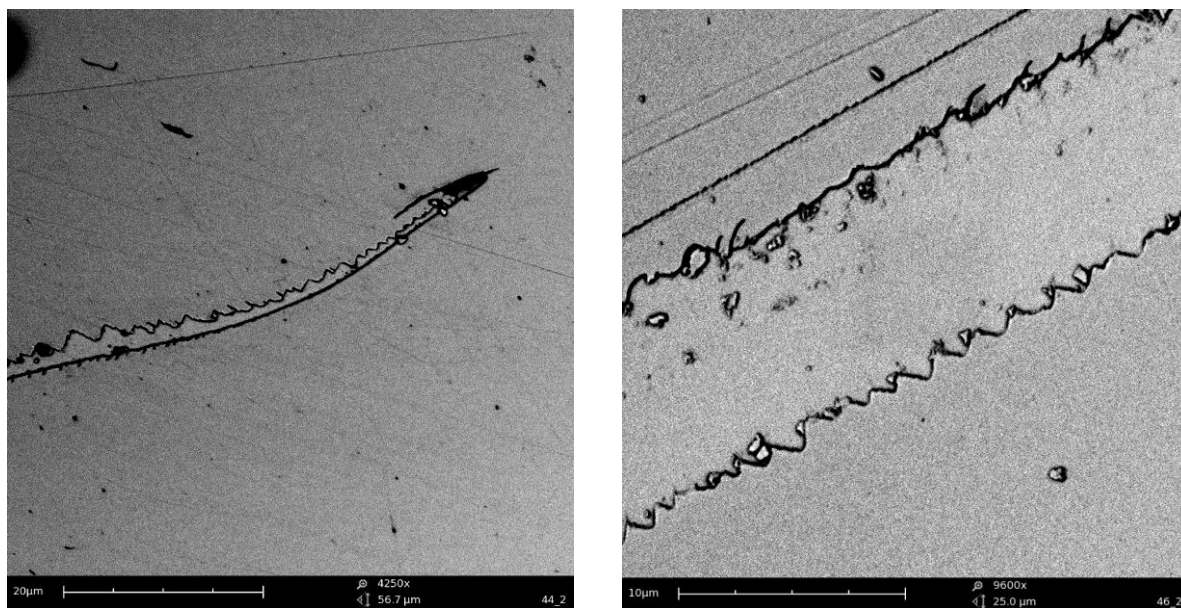
hybridní vrstvy s dobrou adhezí je však dokonalá čistota povrchu substrátu. Pokud mají vrstvy špatnou adhezi k povrchu substrátu, jsou ve vrstvách patrné útvary připomínající bubliny (obr. 43 vpravo).



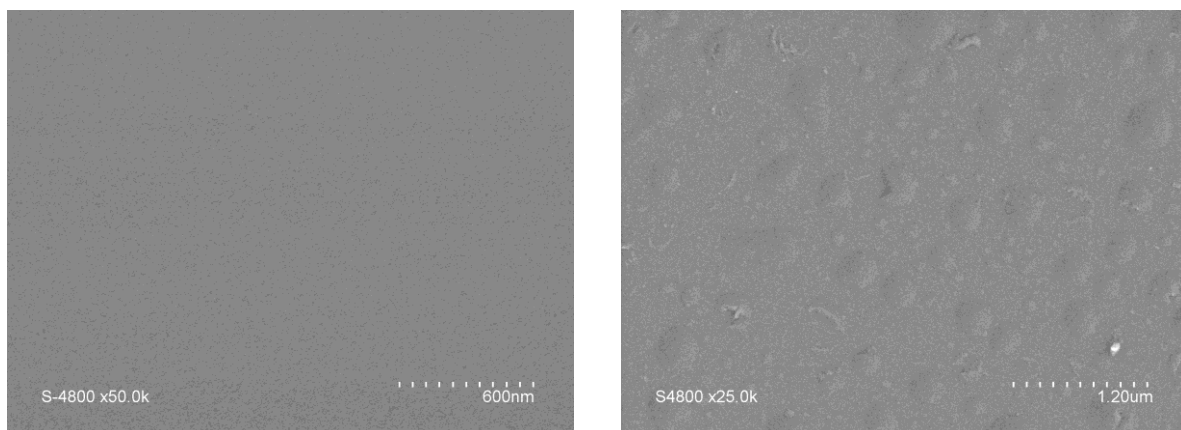
Obr. 40: Vrstva ze solu na bázi 100 % TMSPM na hlubokotažné oceli (150 °C/ 3 h) (vlevo, fotoaparát Olympus C-60) a na polypropylenu (80 °C/ 3 h) (vpravo, optický mikroskop Nikon Eclipse ME600, delší strana snímku 425 μ m).
Hybridní vrstva vždy v dolní polovině substrátu.



Obr. 41: Vrstva ze solu na bázi 100 % TMSPM (150 °C/ 3 h) na podložním skle, vlevo úmyslně porušená vrstva a vpravo detail okraje porušení.
SEM Hitachi S4800 Montpellier.



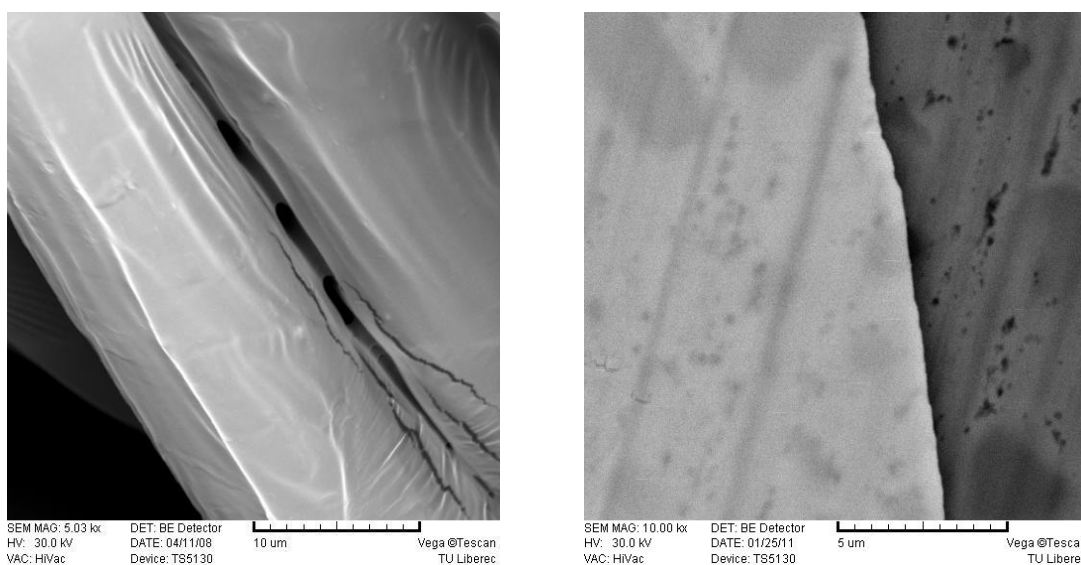
Obr. 42: Vrstvy na podložních sklech, vlevo ze solu na bázi 100 % TMSPM (150 °C/ 3 h), vpravo ze solu na bázi 50 % TMSPM : 50 % TEOS (150 °C/ 3 h), úmyslné porušení vrstev. SEM Phenom.



Obr. 43: Vrstva ze solu na bázi 100 % TMSPM (150 °C/ 3 h) na podložních sklech, vlevo dobrá adheze k povrchu substrátu, vpravo špatná adheze k povrchu substrátu (pravděpodobně povrchové znečištění před nanesením hybridní vrstvy). SEM Hitachi S4800 Montpellier.

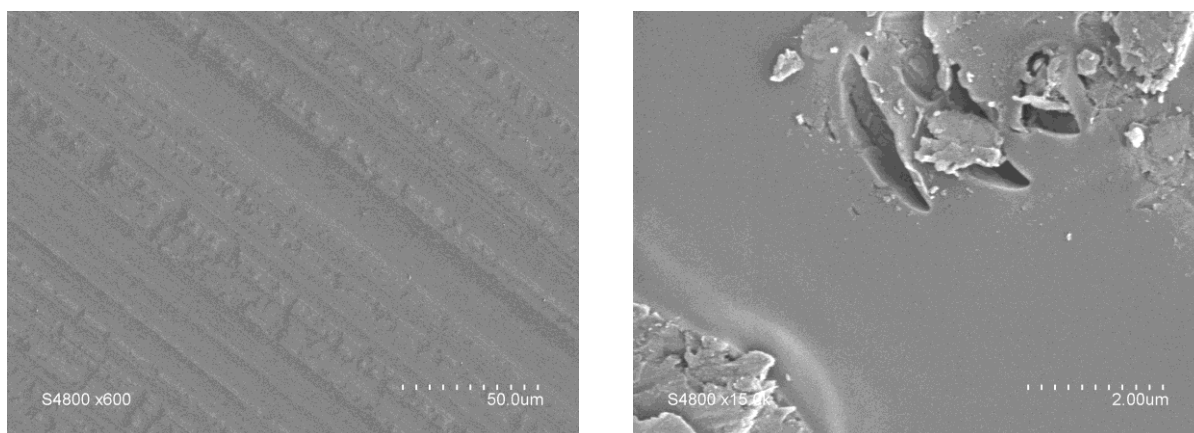
Hybridní vrstvy byly úspěšně naneseny také na textilní substráty (100 % polypropylen) a kovové substráty (automobilová a leštěná ocel, hliníková folie). Na obrázku 44 vlevo je polypropylenová textilie s dobře viditelnou hybridní vrstvou povlékající povrch vláken. V místech styku vláken se někdy tvoří můstky, které dle testů významně zvyšují tuhost textilií v ohybu [1].

Na obrázku 44 vpravo je leštěná ocel pokrytá v levé části hybridní vrstvou, která rovnoměrně pokrývá povrch oceli a viditelně zalévá nerovnosti. Hybridní vrstva byla nanesena také na automobilovou ocel, kde byla viditelná pouhým okem (viz obr. 40 vlevo). Povrch testované automobilové oceli je však natolik členitý, že není možné pomocí SEM rozpoznat rozhraní vrstvy a povrchu substrátu. V příloze 11.2 jsou uvedeny další snímky hybridních vrstev pořízených pomocí SEM.



Obr. 44: Vrstva ze solu na bázi 100 % TMSPM nanesená na polypropylenové textilii (80 °C/ 3 h, vlevo) a leštěné oceli (150 °C/ 3 h, vpravo), SEM Vega.

Na hliníkové folii hybridní vrstva kopíruje hrubou povrchovou strukturu folie z výroby (obr. 45) a je prakticky neviditelná. Až poškození vrstvy (pravděpodobně při manipulaci se vzorkem před vložením do sušárny) zobrazené v detailu (obr. 45 vpravo), dokazuje její přítomnost na hliníkovém substrátu, na snímku je zároveň viditelná hladkost hybridní vrstvy bez výrazných artefaktů.

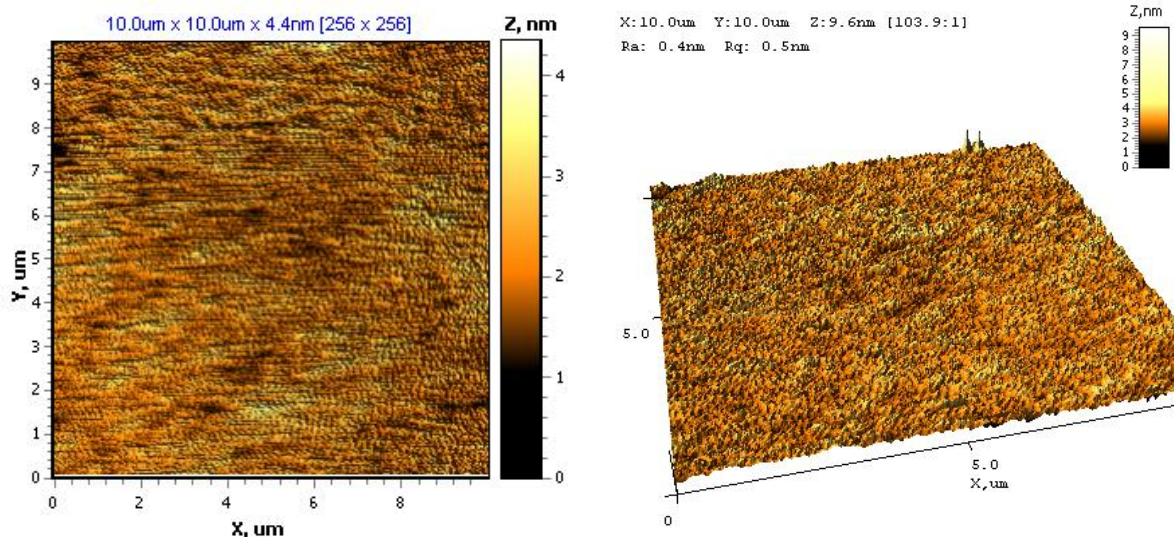


Obr. 45: Vrstva ze solu na bázi 100 % TMSPM (150 °C/ 3 h) na hliníkové folii. Vlevo celkový vzhled (patrné okopírované povrchové nerovnosti hliníkové folie), vpravo detail nalezeného poškození hybridní vrstvy.

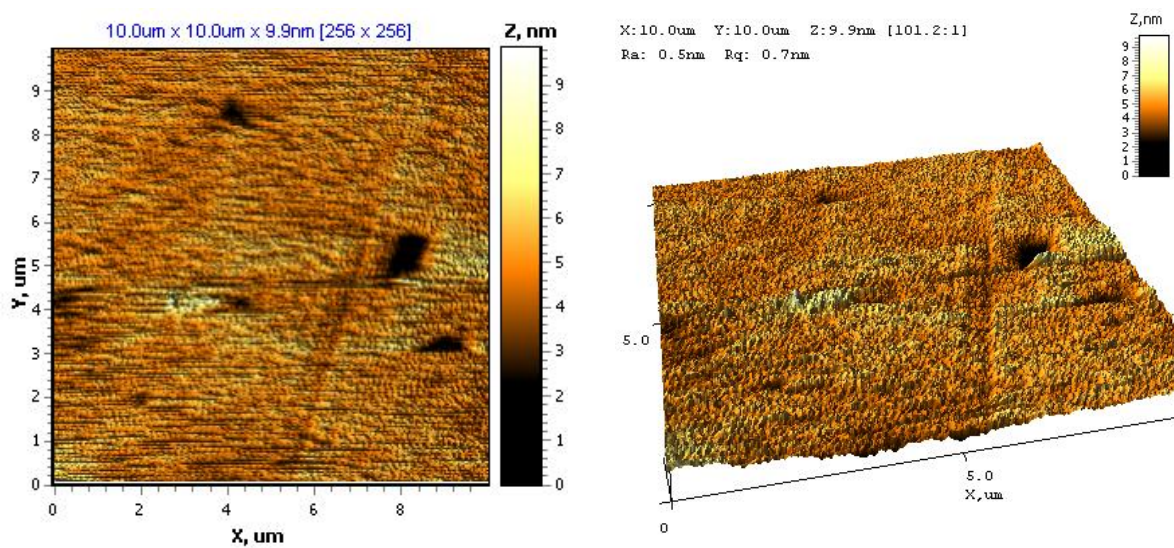
SEM Hitachi S4800 Montpellier.

5.2.3.2 AFM mikroskopie

Většina plochy hybridní vrstvy vykazovala velmi hladký povrch s hodnotami drsnosti $R_a = 0,4$ až $0,9$ nm bez patrných vad (obr. 46). Uvedené hodnoty R_a se blíží velikosti atomů, a proto lze konstatovat, že hladkost povrchu hybridní vrstvy je na atomární úrovni (respektive na úrovni několika atomových vrstev). Většina plochy hybridních vrstev byla hladká a prakticky bez vad, pouze na několika místech byly zjištěny vady připomínající póry (obr. 47), kterými by se mohly kyseliny dostávat k povrchu substrátů, způsobit tak odlupování hybridní vrstvy od povrchu a zároveň jej narušovat. Tento jev je podrobněji popisován v kapitole 5.2.6.



Obr. 46: AFM snímky hybridní vrstvy na bázi 100 % TMSPM (150 °C/ 3 h)
na podložním skle, typický vzhled.
AFM NT-206.

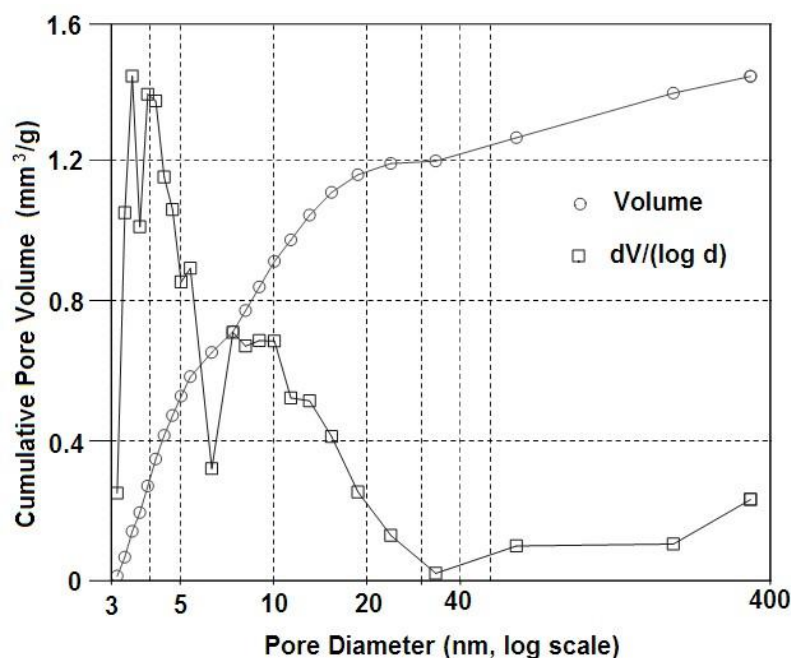


Obr. 47: AFM snímky hybridní vrstvy na bázi 100 % TMSPM (150 °C/ 3 h)
na podložním skle. Ukázka pórů nalezených ve vrstvě.
AFM NT-206.

5.2.4 Porozita hybridního materiálu (vrstvy)

Do deseti teflonových misek bylo nakápnuto po jednom ml solu na bázi 100 % TMSPM (AC44+BPO). Vzorky byly zpracovány tepelně při 150 °C/ 3 h. Připravený hybridní materiál byl sejmut z teflonových misek, rozlámán na drobné kousky, nasypán do kyvety a použit pro stanovení měrného povrchu a porozity pomocí dusíkové adsorpce.

V grafu 5 je uvedena zjištěná distribuce velikosti pórů vyskytujících se v hybridním materiálu. Rozsah průměrů pórů se pohybuje v rozmezí od 3 do 30 nm s maximem při 4 nm. Celkový objem pórů byl však velmi malý ($1,2 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, do konečného objemu $1,4 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ se jedná již o mezičásticové prostory) a byl na hranici měřitelnosti uvedenou metodou. Celkový měrný povrch (stanovený metodou multi-point BET) byl $1,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Z výpočtu porozity metodou BJH byla stanovena (pro vlastní póry) hodnota $0,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a tak na vnější povrch vzorku zbývá $0,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Tato hodnota pro rozlámaný vzorek ukazuje ve shodě s pozorováním na AFM hladký povrch. Kontrolní měření provedené pomocí adsorpce kryptonu poskytlo hodnotu měrného povrchu $1,58 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (stanovený metodou multi-point BET), což je téměř ve shodě s údajem získaným z adsorpce dusíku.



Graf 5: Kumulativní objem pórů a distribuce velikosti pórů vzorku vrstvy na bázi 100 % TMSPM po tepelném zpracování 150 °C/ 3 h.

Adsorpce dusíku, metoda BJH, desorpční křivka, Autosorb IQ-MP.

5.2.5 Tloušťka a index lomu hybridních vrstev

Pro stanovení indexu lomu a tloušťky vrstev z měření závislosti transmitance na vlnové délce světla UV/VIS spektrofotometrem byly použity hybridní vrstvy nanesené na optickém polykrystalickém korundu. Výsledky měření vlastností vrstev připravených ze solů na bázi 100 % TMSPM kysele katalyzovaných vedle kyseliny chlorovodíkové i kyselinou octovou a fosforečnou a tepelně zpracovaných při teplotách 90 a 150 °C/ 3 h jsou shrnuty v tabulce 7.

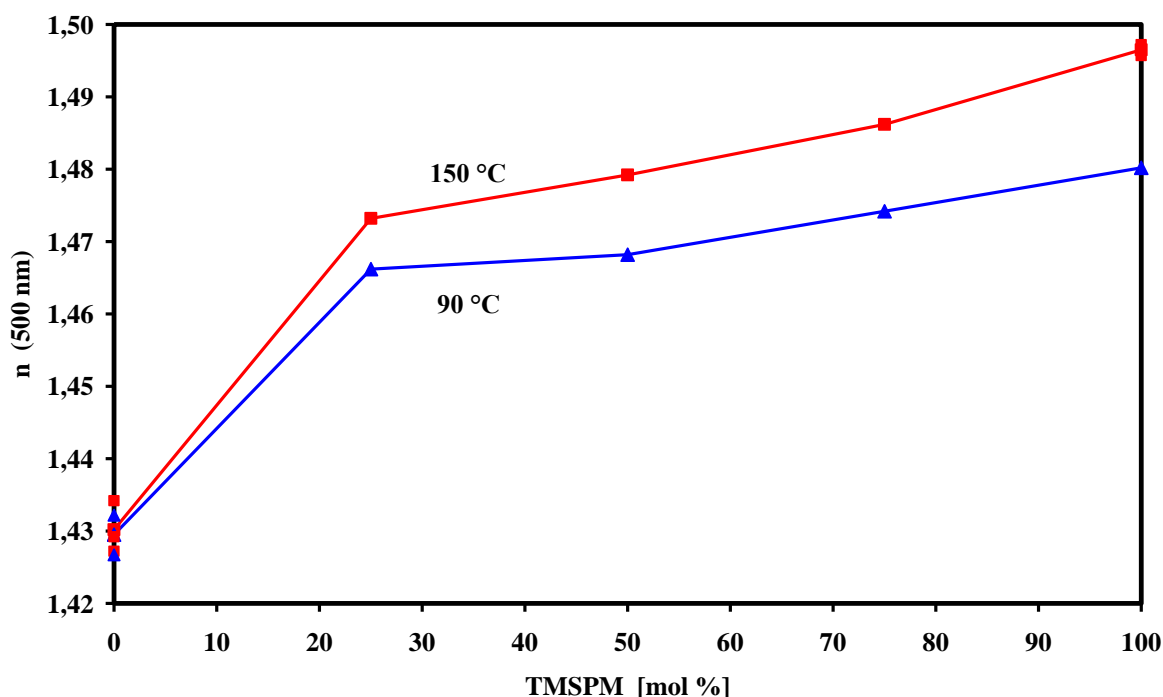
Tabulka 7: Index lomu a tloušťka hybridních vrstev připravených ze solů na bázi 100 % TMSPM katalyzovaných různými kyselinami.

Vzorek (označení)	Kyselina	90 °C/ 3 h		150 °C/ 3 h	
		n (500 nm)	Tloušťka [nm]	n (500 nm)	Tloušťka [nm]
AC44+BPO	chlorovodíková	1,480	178	1,496	154
AC50+BPO	fosforečná	1,491	169	1,496	154
AC51+BPO	octová	1,480	94	1,502	85

Z porovnání výsledků vyplývá, že anorganické kyseliny fosforečná a chlorovodíková podporují hydrolyzu a polykondenzaci alkoxyasilanových skupin velmi podobně, naproti tomu slabá organická kyselina octová je výrazně méně účinná, jak již bylo zmíněno v kapitole 5.1.2. Nižší stupeň polykondenzace za jinak stejných podmínek přípravy solu katalyzovaného kyselinou octovou se výrazně projevil na menší tloušťce výsledné vrstvy (pravděpodobně nižší stupeň agregace v solu a nižší viskozita solu).

Index lomu a tloušťka byly také zjišťovány u vrstev připravených ze solů řady TMSPM - TEOS. Vrstvy byly tepelně zpracovány při 90 i 150 °C po dobu 3 hodin. Z grafu 6 je dobře patrné, že index lomu vrstev pro obě teploty tepelného zpracování mírně klesá se snižujícím se obsahem TMSPM ve výchozích solech TMSPM - TEOS, až při přechodu na vrstvu připravenou z čistého TEOS dojde ke skokové změně. Index lomu vrstev připravených ze solů na bázi TMSPM - TEOS, tepelně zpracovaných při 150 °C, je vyšší než u stejných vrstev tepelně zpracovaných při 90 °C. Index lomu vrstev na bázi čistého TEOS je však při obou teplotách prakticky shodný. V tabulce 8 je uveden přehled zjištěných tloušťek hybridních vrstev připravených ze solů série TMSPM - TEOS katalyzovaných pouze kyselinou chlorovodíkovou. Rozdíl tloušťky mezi odpovídajícími hybridními vrstvami tepelně zpracovanými při 90 °C/ 3 h nebo 150 °C/ 3 h je významný a dokazuje ztuhnutí

struktury vrstev při dokončení polykondenzace anorganické sítě a polymerizace organické sítě při 150 °C. Hybridní vrstvy připravené ze solů na bázi TMSPM - TEOS, tepelně zpracované při 150 °C/ 3 h mají tloušťku o 15 až 25 % menší, než ty samé vrstvy tepelně zpracované při 90 °C/ 3 h. U čistě křemičité vrstvy (100 % TEOS) tepelně zpracované při obou uvedených teplotách je však rozdíl v tloušťce pouze 3 % a tedy na hranici průkaznosti.



Graf 6: Závislost indexu lomu vrstev (pro $\lambda = 500 \text{ nm}$) na obsahu TMSPM ve výchozích solech připravených kombinací TMSPM - TEOS (katalýza HCl) a na teplotě tepelného zpracování.

Tabulka 8: Tloušťka hybridních vrstev připravených ze solů série TMSPM - TEOS katalyzovaných kyselinou chlorovodíkovou.

Vzorek vrstvy (označení)	Obsah TMSPM [mol %]	Tloušťka [nm] 90 °C/ 3 h	Tloušťka [nm] 150 °C/ 3 h
AC44+BPO	100	178	154
AC45+BPO	75	174	144
AC46+BPO	50	179	143
AC47+BPO	25	165	138
AC48	0	150	145

5.2.6 Chemická odolnost hybridních vrstev

Chemická odolnost hybridních vrstev, připravených ze solu na bázi 100 % TMSPM nanesených na skleněné a ocelové substráty a tepelně zpracovaných při 150 °C/ 3h, byla testována proti různým organickým a anorganickým látkám (viz tabulka 9).

Tabulka 9: Výsledky testů chemické odolnosti hybridní vrstvy na bázi 100 % TMSPM (150 °C/ 3 h) na podložním skle a oceli.

Substrát	Lázeň	Doba ponoření	Výsledek
ocel	Aceton	15 a 15 min	bez pozorované změny, vrstva odolná, hydrofobní
sklo	Toluen	15 a 15 min	vrstvy perfektně hydrofobní, bez narušení
ocel	IPA	15 a 15 min	vrstvy perfektně hydrofobní, bez narušení
sklo	HF	15 min	vrstva pod hladinou odstraněna, vrstva nad hladinou silně narušena parami HF
ocel	1:1	10 min	intenzivní korozní mapy, vrstva místy silně narušena, místy zcela odstraněna
sklo	96 % H ₂ SO ₄	5 min	intenzivní korozní mapy, vrstva místy silně narušena
ocel	25 % NaOH	15 min	vrstva téměř odstraněna
sklo	1:1	15 min	žádné stopy po působení kyseliny, povrch dokonale hydrofobní
ocel	HNO ₃	2 min	po 30 s bouřlivá reakce, nejintenzivnější koroze
sklo	1:1	15 min	žádné stopy po působení kyseliny, povrch dokonale hydrofobní
ocel	HCl	5 min	vrstva odstraněna, intenzivní korozní mapy ve vrstvě, která byla nad hladinou
sklo	1:1	15 min	žádné stopy po působení kyseliny, povrch dokonale hydrofobní

Odolnost hybridních vrstev připravených na skle a automobilové oceli byla po stanovenou dobu 15 minut výborná proti organickým kapalinám (toluen, aceton, IPA). Při působení HF (1:1) nebo 25 % vodného roztoku NaOH došlo přibližně za 15 minut na obou materiálech

k degradaci a praktickému rozpuštění vrstvy. Hybridní vrstva na skleněném substrátu byla minimálně 15 minut odolná vůči působení 96 % H_2SO_4 , HNO_3 (1:1) nebo HCl (1:1).

Naopak na automobilové oceli došlo působením 96 % H_2SO_4 nebo HCl (1:1) během 5 minut k úplnému odstranění hybridní vrstvy z povrchu kovu. Nejbouřlivější reakce však nastala cca 30 vteřin od vložení oceli s hybridní vrstvou do HNO_3 (1:1). Protože na podložním skle byla připravená vrstva vůči 96 % H_2SO_4 , HNO_3 (1:1) nebo HCl (1:1) stálá, odstranění hybridní vrstvy z oceli působením uvedených kyselin je nutno připsat proniknutí kyselin póry zjištěnými pomocí AFM (viz kapitola 5.2.3.2) a dusíkové adsorpce (viz kapitola 5.2.4) ve vrstvě k povrchu kovu a následnému rozrušení kovu pod vrstvou. Uvedenému zjištění napovídá také 30-ti vteřinová prodleva mezi vložení oceli s hybridní vrstvou do HNO_3 (1:1) a počátkem bouřlivé reakce.

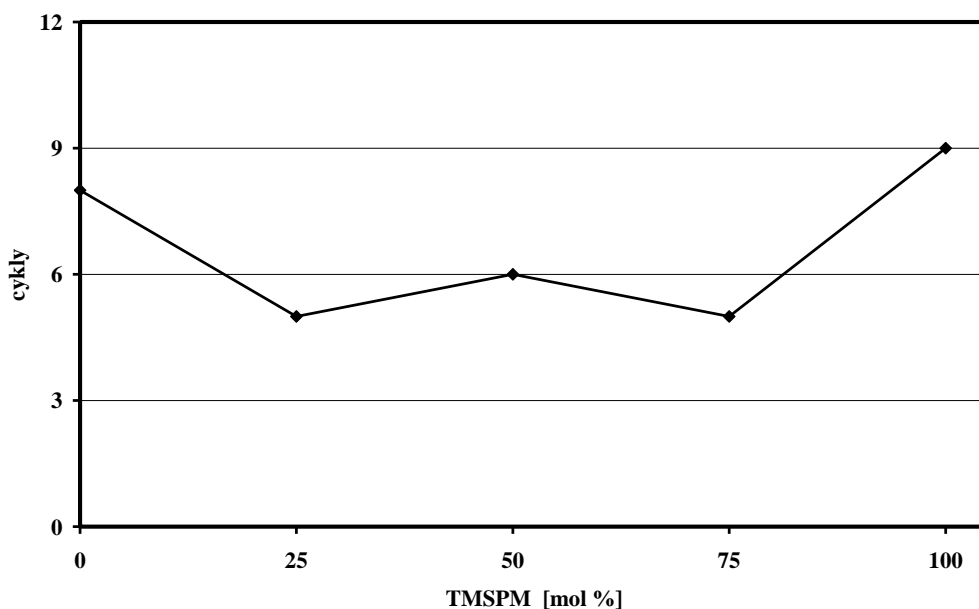
Chemická odolnost hybridní vrstvy samotné byla testována na vzorcích vrstev připravených na teflonových miskách při 150 °C/ 3 h. Zpolymerizované hybridní vrstvy byly sejmuty z teflonových misek a ponořeny do různých organických rozpouštědel nebo roztoků anorganických látek. V tabulce 10 je uveden přehled testovaných rozpouštědel a vzhled vrstev ve stanovených časových intervalech. Z výsledku testu jasně vyplývá, že vrstva samotná je až na výjimku, kterou je opět koncentrovaný 25 % roztok NaOH vysoce chemicky odolná. Působením hydroxidu sodného se hybridní vrstva rozpadla na drobná vlákénka (pravděpodobně nerozpuštěná organická část hybridní vrstvy).

Tabulka 10: Průběh testu chemické odolnosti hybridní vrstvy bez přítomnosti substrátu.

Použité rozpouštědlo	Vzhled vzorku (po 24 hodinách)	Vzhled vzorku (po 48 hodinách)	Vzhled vzorku (po 7 dnech)	Vzhled vzorku (po 14 dnech)
H_2O	beze změny	beze změny	beze změny	beze změny
IPA	beze změny	beze změny	beze změny	beze změny
DMSO	beze změny	beze změny	beze změny	beze změny
TOLUEN	beze změny	beze změny	beze změny	beze změny
HCl 1:1	beze změny	beze změny	beze změny	beze změny
H_2SO_4 1:1	beze změny	beze změny	vzorek nažloutlý	vzorek nažloutlý
HNO_3 1:1	beze změny	beze změny	beze změny	beze změny
NaOH 25 %	vzorek částečně rozpuštěn	vzorek částečně rozpuštěn	vzorek částečně rozpuštěn	vzorek částečně rozpuštěn

5.2.7 Oděruvzdornost hybridních vrstev

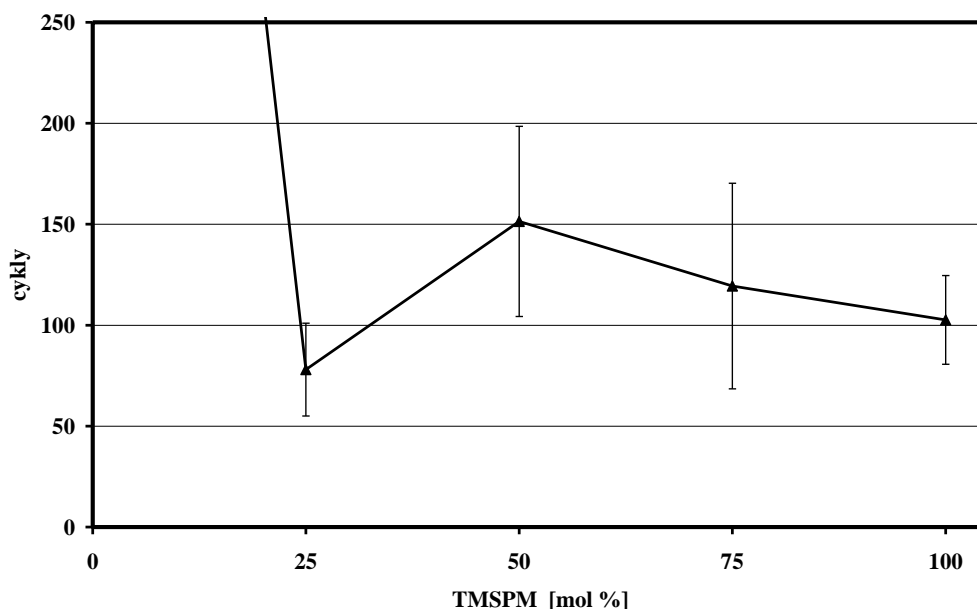
Vrstvy série TMSPM - TEOS, nanesené na podložních sklech, byly podrobeny testu oděruvzdornosti (zatížení třecího segmentu 675 g, definovaná rychlost smýkání kotouče po testovaném povrchu 37 cyklů za minutu). V první sérii byly orientačně proměřeny vzorky s vrstvami tepelně zpracovanými při 90 °C/ 3 h. Jak se však ukázalo, mechanická odolnost těchto vrstev byla velmi nízká. V grafu 7 jsou uvedeny výsledky testů oděruvzdornosti hybridních vrstev připravených ze solí katalyzovaných kyselinou chlorovodíkovou. Obdobné hodnoty (kolem 9 cyklů) vykazovaly také vrstvy připravené ze solí katalyzovaných kyselinami fosforečnou nebo octovou. Z průběhu závislosti počtu cyklů na složení výchozího solu (graf 7) není patrná žádná závislost na složení.



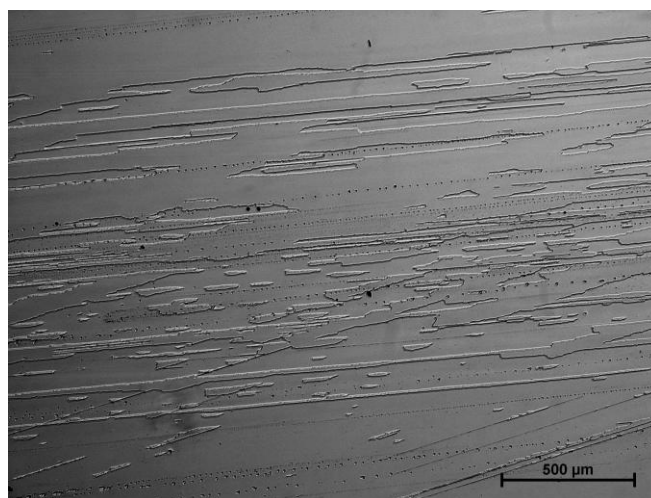
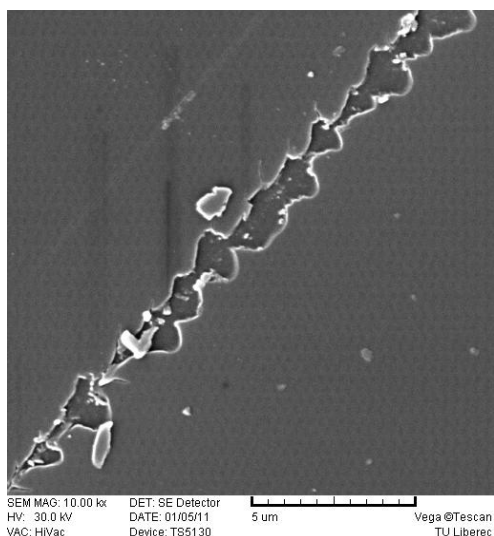
Graf 7: Oděruvzdornost vrstev připravených ze solí série TMSPM - TEOS katalyzovaných HCl po tepelném zpracování 90 °C/ 3 h.

Výrazně lepší výsledky byly zjištěny ve druhé sérii, ve které byly vzorky s vrstvami tepelně zpracovány při 150 °C/ 3 h. Výsledky pro vrstvy ze solí katalyzovaných HCl jsou uvedeny v grafu 8. Obdobné hodnoty vykazovaly také vzorky vrstev ze solí katalyzovaných kyselinou fosforečnou (130 cyklů) nebo kyselinou octovou (83 cyklů). Z průběhu závislosti počtu cyklů na složení solu (graf 8) je patrné, že pro vrstvy s označením AC46+BPO (50 % TMSPM : 50 % TEOS) až AC44+BPO (100 % TMSPM) jsou hodnoty obdobné. U vrstev série AC47+BPO (25 % TMSPM : 75 % TEOS) je pozorovatelný pokles

mechanické odolnosti, pravděpodobně způsobený nedostatečně propojenou organickou 3D sítí při současném narušení anorganické 3D sítě. Vrstvy tvořené pouze oxidem křemičitým získaným z TEOS jsou však opět velmi odolné (více než 1000 cyklů). Na obrázku 48 jsou dokumentovány rýhy v hybridní vrstvě AC44+BPO po dosažení povrchu podložního skla.



Graf 8: Oděruvzdornost vrstev připravených ze solí série TMSPM - TEOS katalyzovaných HCl po tepelném zpracování při 150 °C/ 3 h (počet měření $n = 5$, chybová úsečka odpovídá hodnotě nejistoty průměru na úrovni 95 %, hodnota pro čistý TEOS je vyšší než 1000 cyklů).



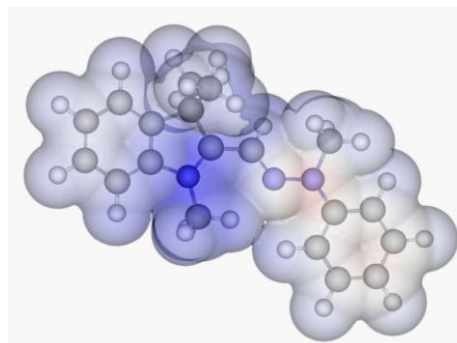
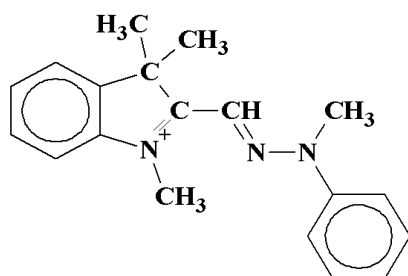
Obr. 48: Vrstva AC44+BPO (150 °C/ 3 h) na podložním skle po zkoušce oděru. Nalevo snímek SEM Vega, napravo optický mikroskop Nikon EPIPHOT 200.

5.3 Barevné nanokompozitní hybridní vrstvy

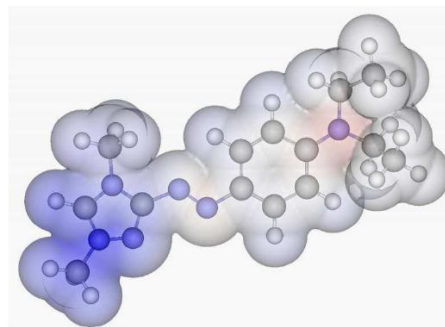
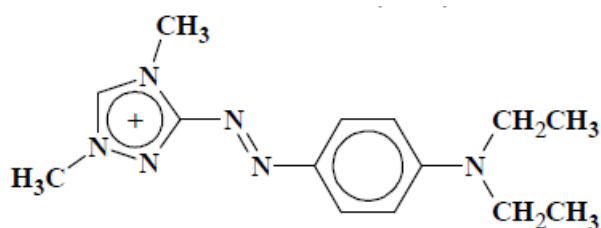
Cílem přípravy barevných nanokompozitních hybridních vrstev bylo obarvení jinak velmi obtížně povrchově barvitelné polypropylenové tkaniny. Požadavek na řešení této problematiky vznikl ze strany Katedry textilní chemie (KTC) FT TUL (doc. Wiener), testování připravených vzorků barevných vrstev bylo předmětem diplomové práce Buši [177]. Výchozí barevné soly byly připravovány na KCH FP TUL, barevné nanokompozitní hybridní vrstvy nanesené na 100 % polypropylenové tkanině metodami smáčení nebo dip-coating pak střídavě na KCH FP TUL a KTC FT TUL. Testování vlastností připravených barevných vrstev důležitých pro potenciální textilní využití bylo již plně provedeno na KTC FT TUL diplomantem Bušou pod vedením doc. Wienera. Část získaných výsledků je podrobněji popisována v následujících kapitolách. Dosažené výsledky byly také publikovány [178].

5.3.1 Příprava barevných vrstev

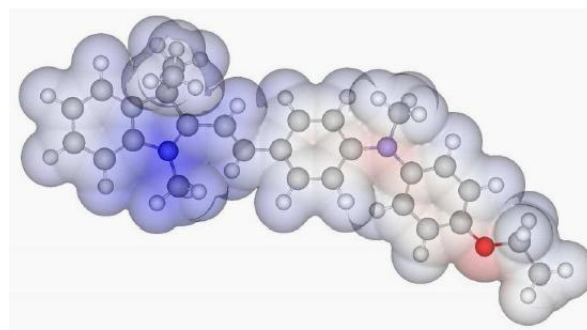
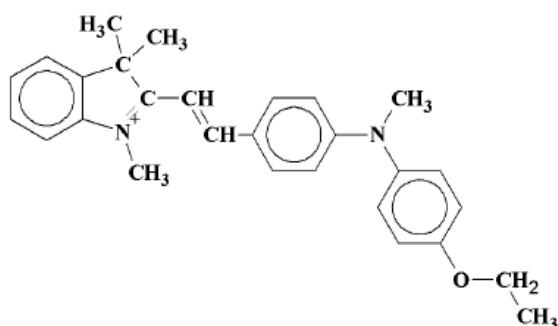
Pro pokusnou přípravu barevných hybridních vrstev byla do solu na bázi 100 % TMSPM (AC44+BPO) přidávána vybraná kationaktivní barviva. Volba barviv byla plně v kompetenci doc. Wienera, základním požadavkem však byla dobrá rozpustnost vybraného barviva v IPA. Na základě našeho požadavku nám byla ze zásob KTC poskytnuta následující organická barviva: žluté barvivo Astrazon žlut' 5GL, červené barvivo Astrazon červen' F3BL a fialové barvivo Astrazon Violet' F3L. Struktury barviv jsou uvedeny na obrázcích 49 až 51. Všechna testovaná barviva byla před použitím přečištěna 2x rekrystalizací z vlažné vody a 1x rekrystalizací z IPA.



Obr. 49: Strukturní vzorec a model barviva Astrazon žlut' 5GL.



Obr. 50: *Strukturní vzorec a model barviva Astrazon červen F3BL.*

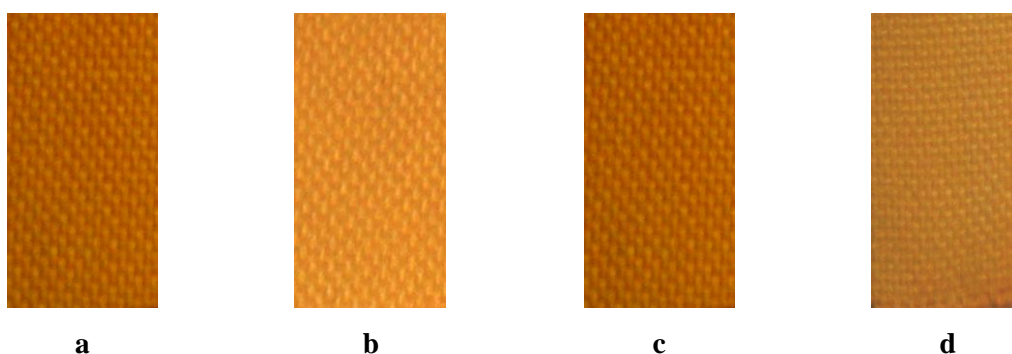


Obr. 51: *Strukturní vzorec a model barviva Astrazon violet F3L.*

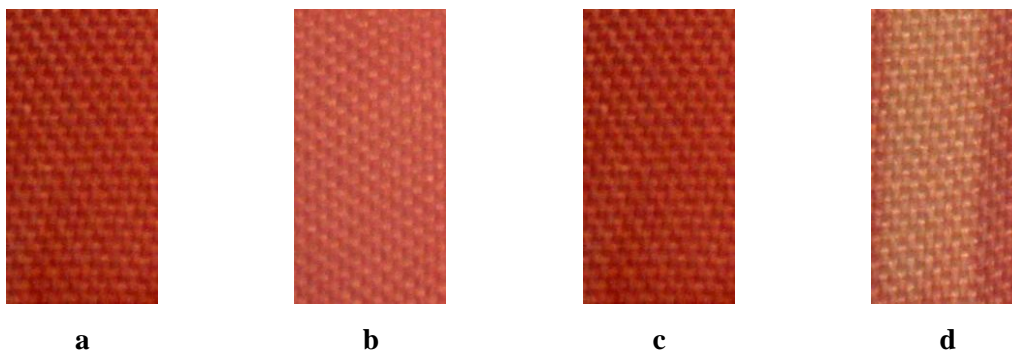
Do hybridních vrstev bylo nejprve enkapsulováno barvivo Astrazon žlut 5GL. Barvivo bylo do solů přidáváno v pevné formě. Navážené barvivo bylo zalito 10 ml solu a 40 ml IPA a za míchání ponecháno do rozpuštění. Postupně bylo připraveno 5 solů s různou koncentrací barviva Astrazon žlut 5GL (0,031 g barviva odpovídá 6,7 hm. % barviva ve výsledné vrstvě, 0,063 g barviva odpovídá 12,7 hm. % barviva ve výsledné vrstvě, 0,125 g barviva odpovídá 22,4 hm. % barviva ve výsledné vrstvě, 0,250 g barviva odpovídá 36,7 hm. % barviva ve výsledné vrstvě a 0,500 g barviva odpovídá 53,6 hm. % barviva ve výsledné vrstvě). Barevné soly byly na polypropylenovou tkaninu (obr. 52-54), podložní skla a polykarbonátové destičky (příloha 11.3) nanášeny metodami prostého namočení nebo dip-coating definovanou rychlostí 15 cm.min⁻¹. Po odpaření rozpouštědla (30 min sušení v laboratorním prostředí) byly nanokompozitní hybridní vrstvy dopolymerizovávány při teplotě 80 °C po dobu 3 hodin v předeřáté sušárně.

5.3.2 Vlastnosti připravených barevných vrstev

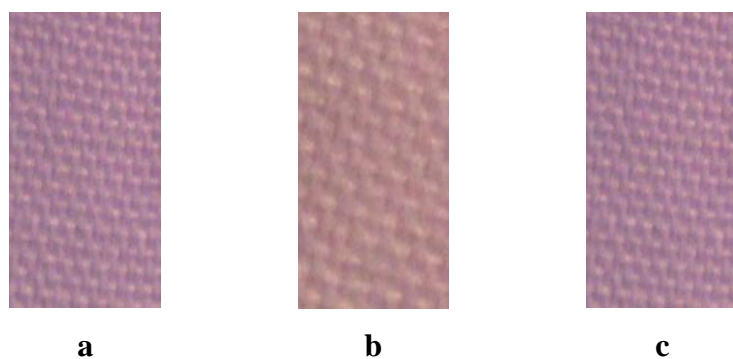
Testování vlastností barevných hybridních vrstev důležitých pro potenciální textilní využití bylo provedeno na KTC FT TUL Bušou [177] pod vedením doc. Wienera. Všechna tři barviva měla dobrou stabilitu při testech vyluhování ve studené vodě, kdy nedocházelo k uvolňování barviv z hybridní vrstvy. Nízkou stabilitu však měla při testech praní, kdy již docházelo k uvolňování barviv z hybridní vrstvy. Molekuly barviv byly ve vrstvě drženy prakticky pouze stéricky a slabými van der Waalsovými silami. Pro zvýšení stability fixace barviv by bylo vhodné navázat je do hybridní vrstvy nejlépe kovalentní vazbou. Stabilita barviv při xenotestu byla také nízká, zvláště pak barviva Astrazon violet F3L. Hybridní vrstva neabsorbuje UV záření a odbarvení vrstev bylo způsobeno rozkladem barviv působením UV záření. Změny zabarvení vzorků polypropylenových tkanin s barevnými hybridními vrstvami s nejvyšší koncentrací barviv po provedených zkouškách jsou dokumentovány na obrázcích 52 až 54.



Obr. 52: Hybridní vrstvy s barvivem Astrazon žlutý 5GL po přípravě (**a**), po testu praní při 40 °C (**b**), po testu sublimace (**c**), po xenotestu (**d**).



Obr. 53: Hybridní vrstvy s barvivem Astrazon červený F3BL po přípravě (**a**), po testu praní při 40 °C (**b**), po testu sublimace (**c**), po xenotestu (**d**).



Obr. 54: Hybridní vrstvy s barvivem Astrazon violet F3L po přípravě (**a**), po testu praní při 40 °C (**b**), po testu sublimace (**c**). Po xenotestu byl vzorek kompletně odbarven.

Fotoaparát Olympus C-60.

5.4 Nanokompozitní hybridní vrstvy s nanočásticemi TiO₂

5.4.1 Příprava nanokompozitních hybridních vrstev

Nanokompozitní hybridní vrstvy byly připraveny s více typy nanočástic TiO₂. Prvním testovaným typem byly nanočástice Degussa P25, které jsou standardním materiálem vyráběným firmou Nippon Aerosil v licenci německé společnosti Degussa. Jedná se o směs 70 % anatasu a 30 % rutilu s průměrnou velikostí nanočástic anatasu a rutilu 85 a 25 nm [159]. Měrný povrch vzorku Degussa P25 je 57 m².g⁻¹ (měřeno metodou BET z adsorpce dusíku, Autosorb IQ-MP). Vzorek nanočástic Degussa P25 byl poskytnut z KMT FS TUL. Další čtyři typy nanočástic byly získány z KTC FT TUL. Jedná se o nanočástice české výroby (firma Precheza a.s., Přerov), jejich bližší specifikace je uvedena v tabulce 11.

Soly pro přípravu nanokompozitních hybridních vrstev byly připraveny navážením vypočítaného množství nanočástic (tabulka 12) do solu AC44+BPO (100 % TMSPM s BPO) a jejich intenzivním rozptýlením pomocí ultrazvuku na přístroji Sonoplus Bandelin po dobu 60 s, výkon 50 %. Vrstvy byly na substráty nanášeny metodami dip-coating (rychlost tažení 15 cm.min⁻¹) nebo spin-coating (rychlost 3000 otáček za minutu). Připravené vzorky vrstev, jejichž specifikace je uvedena v tabulce 13, byly volně ponechány na vzduchu k odpaření rozpouštědla a dokončení hydrolyzy po dobu 45 minut, poté byly vloženy do sušárny při 80 °C, 90 °C, 100 °C nebo 150 °C po dobu 3 hodin k dokončení polymerizace (teplota tepelného zpracování byla volena podle teplotní odolnosti substrátu).

Tabulka 11: Specifikace nanočástic TiO₂ firmy Precheza [179].

Firemní označení	Interní označení	Charakteristika nanočástic	Poměr anatasu a rutilu	Měrný povrch BET [m ² .g ⁻¹]
PK-10	Precheza A	ČTC AP 100908/2, nominální průměr 10 nm	anatas > 87,5 % rutil < 3 %	250 až 350
PK-20	Precheza B	ČTC AP 100908/3, nominální průměr 20 nm	anatas > 92,5 % rutil < 3 %	70 až 110
PK-180	Precheza C	ČTC AP 100908/5, nominální průměr 180 nm	anatas > 99,0 % rutil < 1 %	10 až 13
PK-60	Precheza D	ČTC AP 100908/4, nominální průměr 60 nm	anatas > 97,5 % rutil < 2,5 %	20 až 30

Tabulka 12: Navážky nanočástic TiO₂ do solí AC44+BPO.

Obsah nanočástic TiO ₂ ve vrstvě [obj. %]	Objem solu [ml]	Navážka nanočástic [g]
10	10	0,120
20	10	0,259
30	10	0,443
40	10	0,690
50	10	1,034
Pro výpočty byly použity hodnoty hustot anatas, rutil 3,6 g.cm ⁻³ , ORMOSIL 1,5 g.cm ⁻³ (odhad z hustoty křemenného skla 2,2 g.cm ⁻³ a PMMA 1,2 g.cm ⁻³). Koncentrace solu AC44+BPO 4,31 g/ 100 ml.		

Tabulka 13: Specifikace vzorků připravených vrstev.

Označení vzorku vrstvy	Charakteristika vzorků vrstev	Substráty s nanokompozitními hybridními vrstvami		
AC44+BPO + 10 % TiO ₂ (Degussa P25)	Vrstvy ze solů na bázi 100 % TMSPM s BPO a s nanočásticemi TiO ₂ Degussa P25 nebo Precheza. Připravené nanokompozitní hybridní vrstvy byly tepelně zpracovány při teplotách 80, 90, 100 nebo 150 °C (podle teplotní odolnosti substrátu).	Podložní sklo	Různé textilie tvrzený PP,	Al destičky, automobilová ocel
AC44+BPO + 20 % TiO ₂ (Degussa P25)		Podložní sklo	Různé textilie	Automobilová ocel
AC44+BPO + 30 % TiO ₂ (Degussa P25)		Podložní sklo	Různé textilie tvrzený PP,	Al destičky, automobilová ocel
AC44+BPO + 40 % TiO ₂ (Degussa P25)		Podložní sklo	Různé textilie PMMA	Automobilová ocel
AC44+BPO + 50 % TiO ₂ (Degussa P25)		Podložní sklo	Různé textilie PMMA, tvrzený PP,	Al destičky, automobilová ocel
AC44+BPO + 40 % Precheza A, B, C, nebo D		Podložní sklo Precheza (A,B,C,D)	PMMA (Precheza D)	Automobilová a leštěná ocel (Precheza D)
AC44+BPO + 50 % Precheza A, B, C, nebo D		Podložní sklo Precheza (A,B,C,D)	PMMA (Precheza D)	Automobilová a leštěná ocel (Precheza D)

Při prvních testech byly nanokompozitní hybridní vrstvy obsahující nanočástice Degussa P25 experimentálně připraveny na hliníkových destičkách, černém polypropylenu, podložních sklech, automobilové oceli a různých textiliích. Zkoušeno bylo nanášení solů jak metodou dip-coating, tak spin-coating. Metoda dip-coating se však příliš neosvědčila, při vytahování vybraných substrátů ze solů docházelo ke stékání nanočástic (pravděpodobně vlivem nízké viskozity solů). Plocha substrátů tak nebyla rovnoměrně pokryta nanočásticemi (obr. 55a).

Naproti tomu nanášení solů pomocí metody spin-coating poskytlo velmi kvalitní vrstvy s pravidelným rozptýlením nanočástic po povrchu substrátů (obr. 55b).

Textilní vzorky byly dále testovány v rámci diplomové práce Peškové na KTC FT TUL [180]. Pešková v závěru své práce uvádí, že při vysoké koncentraci nanočástic TiO_2 v nanášené suspenzi dochází ke vzniku shluků a odtrhávání připravených nanokompozitních vrstev od podkladů. Lokálně se tvoří mnohem silnější vrstva, která po tepelném zpracování praská [180]. Z tohoto důvodu je před nanášením solů na textilní materiály vždy nutné experimentálně optimalizovat koncentraci solů a také objemový podíl nanočástic v nich.

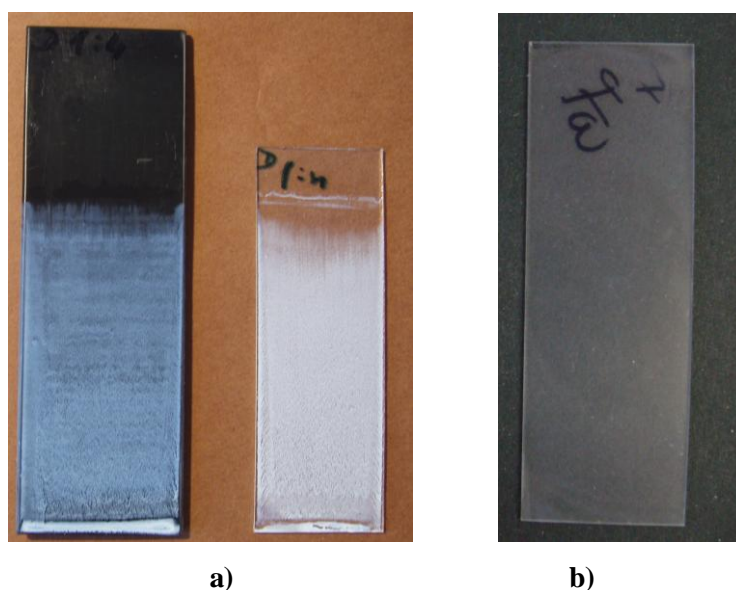
Ve druhé sérii byly nanokompozitní hybridní vrstvy připravovány podobně jako v první sérii, vedle nanočástic Degussa P25 však byly použity také nanočástice z Prechezy (tabulka 12). Suspenze nanočástic v solu byla rozrušována ultrazvukem po kratší dobu (30 s, výkon 50 %). Zkrácení doby rozrušování suspenze ultrazvukem bylo voleno z důvodu snížení teploty suspenze před vlastním nanášením vrstev, při delší době působení ultrazvuku docházelo k přílišnému ohřevu suspenze (až přes 60 °C).

Nanokompozitní hybridní vrstvy byly připravovány s různým poměrem hybridní matrice (sušina) : nanočástice (10, 20, 30, 40 a 50 obj. % nanočástic TiO_2 Degussa P25). Označení vzorků je uvedeno v tabulce 13. Všechny suspenze byly na substráty (podložní skla) nanášeny pouze metodou spin-coating. Suspenze obsahující 40 a 50 obj. % nanočástic TiO_2 Precheza D byly metodou spin-coating nanášeny také na PMMA, automobilovou a leštěnou ocel. Vzorky po nanášení solu byly opět volně ponechány po dobu 45 minut na vzduchu. Poté byly vloženy do sušárny při 100 °C nebo 150 °C/ 3 h.

5.4.2 Kvalita povrchu a oděruvzdornost nanokompozitních hybridních vrstev

5.4.2.1 Rastrovací elektronová a AFM mikroskopie

Kvalita povrchu nanokompozitních hybridních vrstev s nanočásticemi TiO_2 nanášenými na leštěné oceli nebo podložních sklech byla sledována pomocí rastrovací elektronové a AFM mikroskopie. Vrstvy byly na všechny substráty připraveny metodou spin-coating. SEM snímky povrchu vzorků s vrstvou nanášenou na leštěné oceli a podložním skle jsou na obrázcích 56 a 57. Z těchto obrázků je patrné, že značnou část shluků nanočástic se ani ultrazvukem nepodařilo rozrušit, tyto shluky vystupují z povrchu vrstvy. Další obrázky SEM jsou v příloze 11.2.

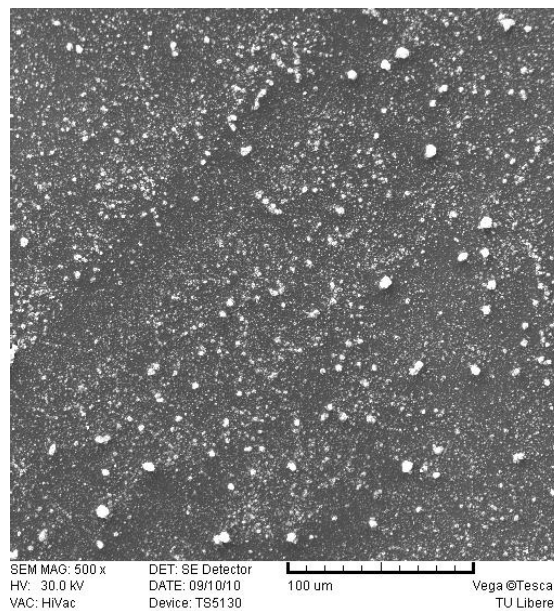
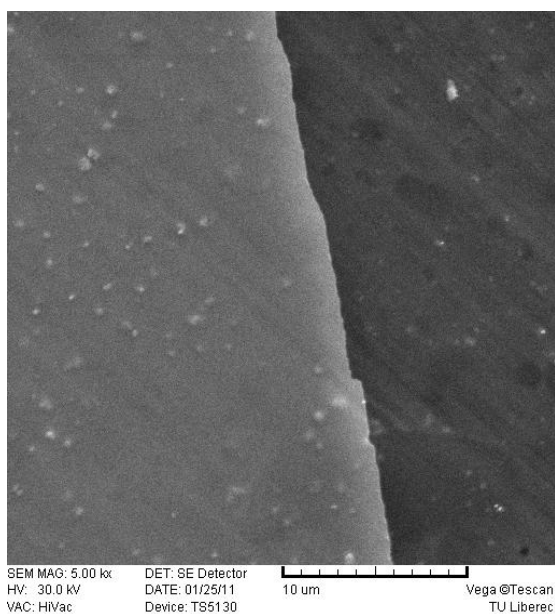


a)

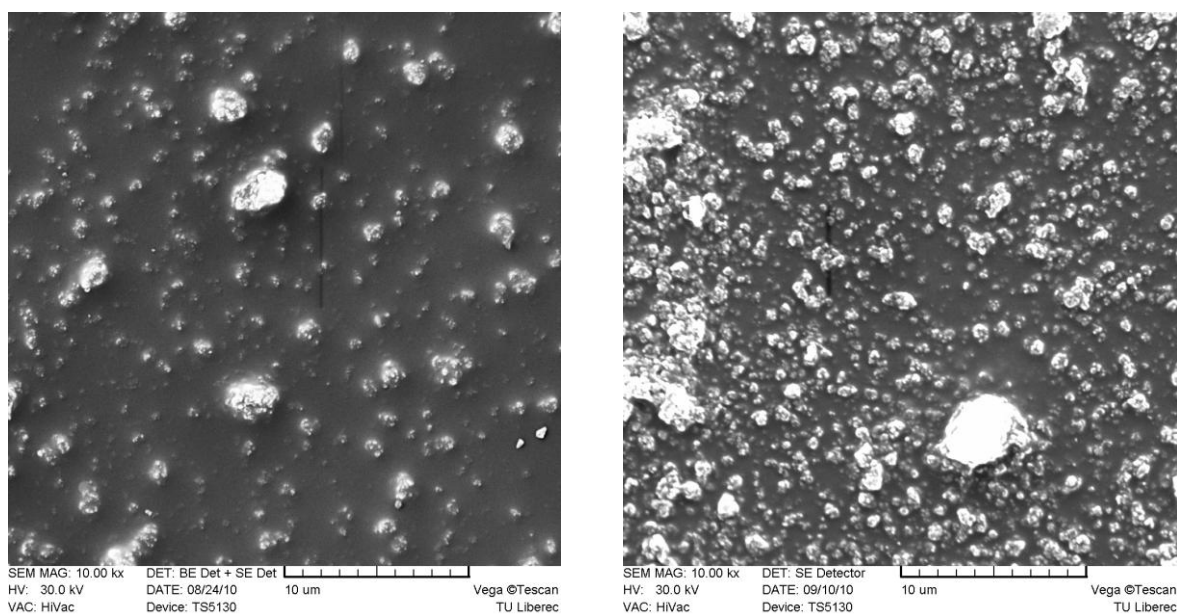
b)

Obr. 55: Nanokompozitní hybridní vrstva nanesená metodou dip-coating na tvrzený polypropylen a podložní sklo (**a**), metodou spin-coating na podložní sklo (**b**).

Fotoaparát Olympus C-60.

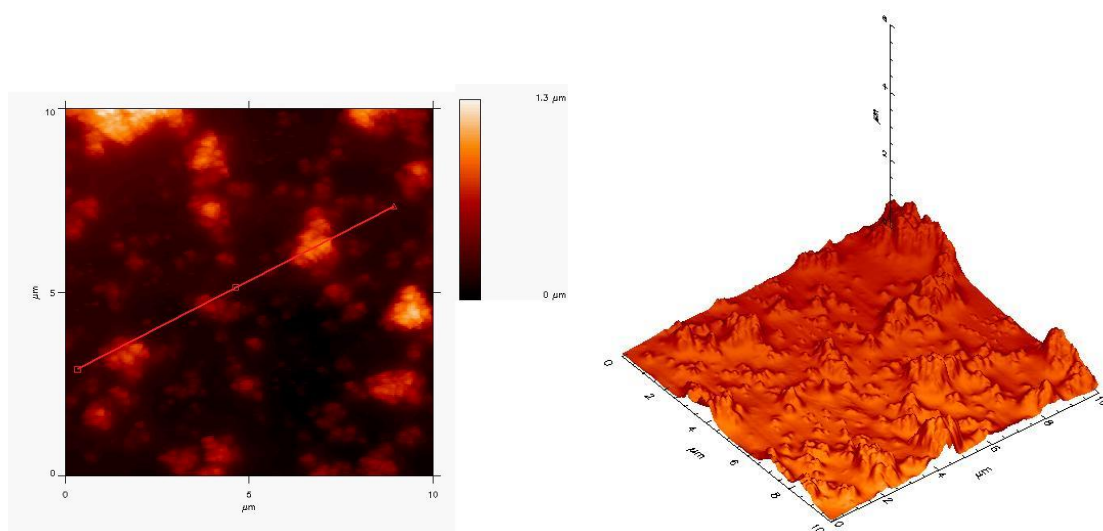


Obr. 56: SEM snímky nanokompozitní hybridní vrstvy AC44+BPO s 40 obj. % nanočástic TiO_2 , 150 °C/ 3 h. Vlevo nanočástice Precheza D na leštěné oceli, vpravo nanočástice Degussa P25 na podložním skle. SEM Vega.

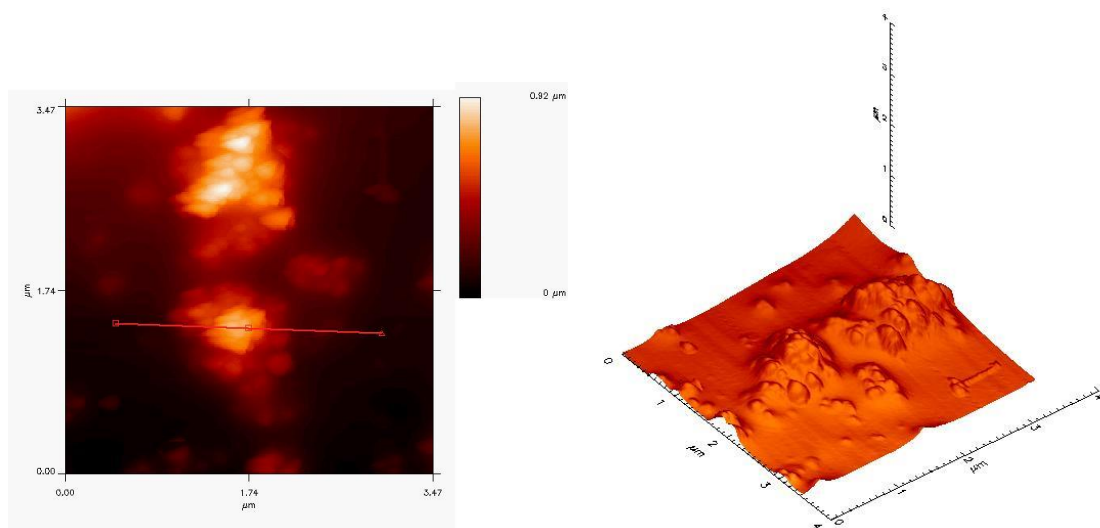


Obr. 57: SEM snímky nanokompozitní hybridní vrstvy AC44+BPO s nanočásticemi Degussa P25, 150 °C/ 3 h, na podložním skle. Vlevo 20 obj. % TiO_2 v hybridní matrici, vpravo 50 obj. % TiO_2 v hybridní matrici. SEM Vega.

Pro AFM mikroskopii byly vybrány vzorky s vrstvami nanosenými na podložních sklech, které obsahovaly 50 obj. % nanočástic Degussa P25. Vybrané snímky jsou uvedeny na obrázcích 58 a 59. Také v tomto případě byla potvrzena přítomnost shluků nanočástic vystupujících z vrstvy, část nanočástic je však izolovaně rozptýlena ve hmotě hybridní vrstvy.



Obr. 58: AFM snímky nanokompozitní hybridní vrstvy AC44+BPO s 50 obj. % nanočástic Degussa P25, 150 °C/ 3 h, nanesené na podložním skle. Snímaná plocha 10x10 µm, AFM FRT.

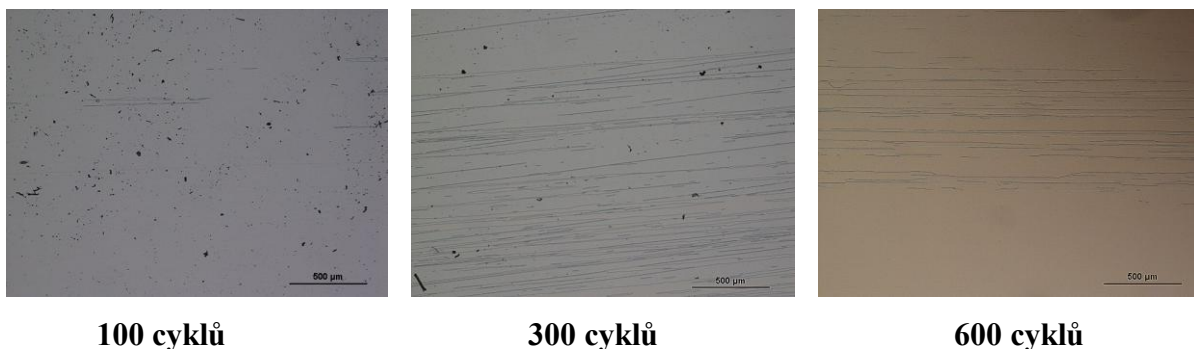


Obr. 59: AFM snímky nanokompozitní hybridní vrstvy AC44+BPO s 50 obj. % nanočástic Degussa P25, 150 °C/ 3 h, nanesené na podložním skle. Snímaná plocha 3x3 μm, AFM FRT.

5.4.2.2 Oděruvzdornost nanokompozitních hybridních vrstev

Nanokompozitní hybridní vrstvy, nanesené na podložní skla metodou spin-coating a tepelně zpracované při 150 °C/ 3 h, byly testovány stejným způsobem jako hybridní vrstvy popisované v kapitole 5.2.7 (ELCOMETER 1720, zatížení třecího segmentu 675 g, definovaná rychlost smýkání kotouče po testovaném povrchu 37 cyklů za minutu). Vrstvy byly po námi zvolených cyklech (100, 300 a 600) snímkovány na mikroskopu Nikon EPIPHOT 200. Cílem experimentu bylo zjistit, do jaké míry má zvyšující se obsah nanočástic v hybridní matici vliv na zvyšování mechanické odolnosti vrstev. Testované nanokompozitní hybridní vrstvy připravené z AC44+BPO obsahovaly ve své matici různá množství nanočástic TiO₂ Degussa P25 (0, 10, 20, 30, 40 a 50 obj. % TiO₂).

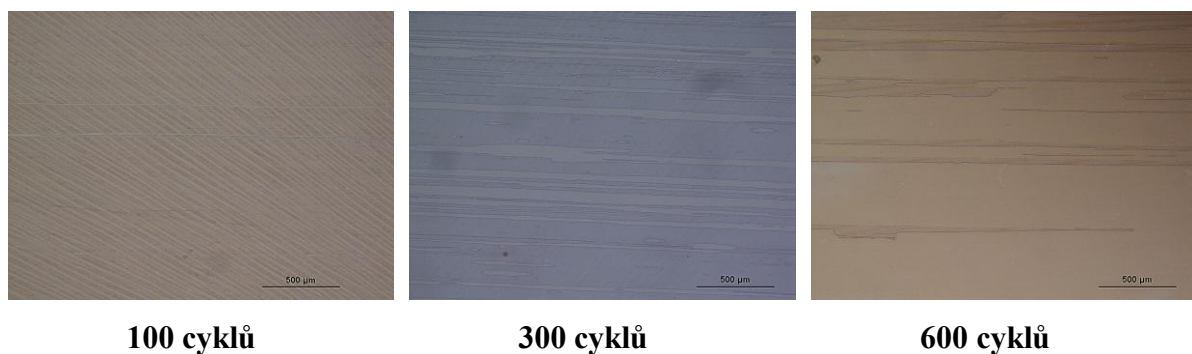
Prvním testovaným vzorkem byla vrstva připravená bez nanočástic (obr. 60). Tento experiment sloužil k porovnání výsledků získaných u nanokompozitních vrstev. Po 100 cyklech byly ve vrstvě místy patrné pouze malé škrábance. Po 300 cyklech byla vrstva již znatelně poškrábaná, místy zcela prodřená až na povrch substrátu. Po 600 cyklech byla vrstva v místech pohybu třecího segmentu již zcela odstraněna z povrchu substrátu. Maximální mechanická odolnost hybridní vrstvy se s největší pravděpodobností pohybuje v rozmezí 100-150 cyklů. Tyto výsledky odpovídají výsledkům získaným z testování hybridních vrstev připravených kombinací prekurzorů TMSPM - TEOS (kapitola 5.2.7).



Obr. 60: Hybridní vrstva AC44+BPO (150 °C/ 3 h) bez nanočástic.

Optický mikroskop Nikon EPIPHOT 200.

V další sérii experimentů byly testovány nanokompozitní hybridní vrstvy obsahující ve své matici různá množství nanočástic. Se zvyšujícím se obsahem nanočástic (10, 20 a 30 obj. % TiO_2) se odolnost vrstev proti oděru mírně zvyšovala, výsledky však nebyly průkazné (obrázky viz příloha 11.4). U vrstev obsahujících 40 obj. % nanočástic TiO_2 Degussa P25 (obr. 61) bylo po 100 cyklech ve vrstvě vidět pár škrábanců, vrstva však nebyla prodřena až na povrch substrátu. Po 300 cyklech byla již vrstva značně narušena, po 600 cyklech byly viditelné pouze zbytky nanokompozitní hybridní vrstvy. V porovnání s hybridní vrstvou bez nanočástic je u této vrstvy patrné mírné zvýšení mechanické odolnosti. Maximální odolnost vrstvy se však pravděpodobně pohybuje pouze okolo 200 cyklů.

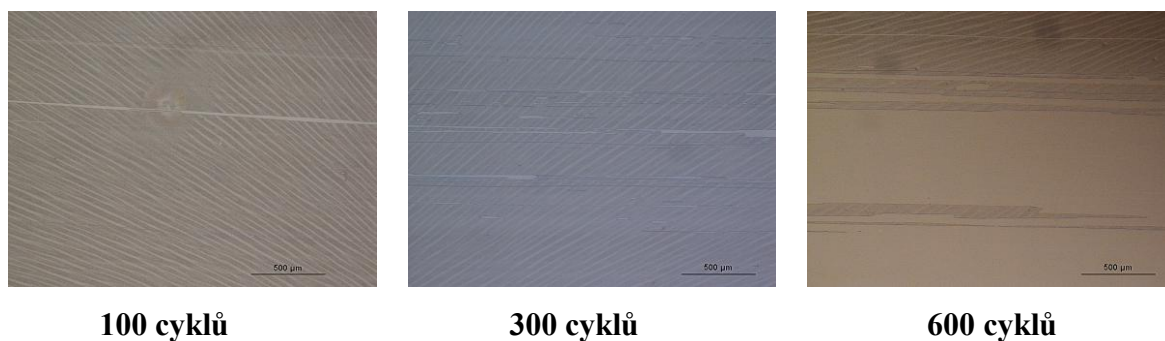


Obr. 61: Hybridní vrstva AC44+BPO (150 °C/ 3 h) se 40 obj. % nanočástic Degussa P25.

Optický mikroskop Nikon EPIPHOT 200.

Vrstvy obsahující 50 obj. % nanočástic TiO_2 již vykazují oproti předešlým popisovaným vrstvám významně vyšší odolnost proti oděru (obr. 62). Po 100 cyklech byly ve vrstvě viditelné dva škrábance, po 300 cyklech bylo vidět více malých škrábanců, které však nebyly tak výrazné jako v předchozích dvou popisovaných případech. Nicméně, také v tomto případě byla vrstva po 600 cyklech v místě pohybu třecího segmentu téměř kompletně odstraněna

z povrchu substrátu. Ze všech testovaných vrstev má však tato vrstva nejvyšší odolnost proti oděru, jejíž maximum se pohybuje odhadem v rozmezí 280-300 cyklů.



Obr. 62: Hybridní vrstva AC44+BPO (150 °C/ 3 h) s 50 obj. % nanočástic Degussa P25.
Optický mikroskop Nikon EPIPHOT 200.

5.4.3 Fotokatalytická aktivita nanokompozitních hybridních vrstev

Vzhledem k tomu, že první vybrané vzorky nanokompozitních vrstev obsahujících v hybridní matici 10, 30 a 50 obj. % nanočástic TiO₂ Degussa P25, testované na bakteriálních kmenech Escherichia Coli a Staphylococcus Aureus vykazovaly antibakteriální účinek (jak je zmíněno v kapitole 5.4.4), bylo rozhodnuto porovnat míru jejich fotokatalytické aktivity.

Vzorky nanokompozitních hybridních vrstev byly připraveny ze solí na bázi 100 % TMSPM s BPO (sol AC44+BPO). Vrstvy obsahovaly ve své matici různá množství nanočástic TiO₂. Původní série připravených nanokompozitních vrstev byla rozšířena o vrstvy obsahující ve své matici 20 a 40 obj. % nanočástic TiO₂ Degussa P25. Soly s nanočásticemi byly rozrušeny ultrazvukem (Sonoplus Bandelin po dobu 30 s, výkon 50 %) a ihned nanесeny na substráty (podložní skla) metodou spin-coating, následně byly po 45 minutách sušení a hydrolýzy v laboratorním prostředí dopolymerizovány při 150 °C/ 3 h.

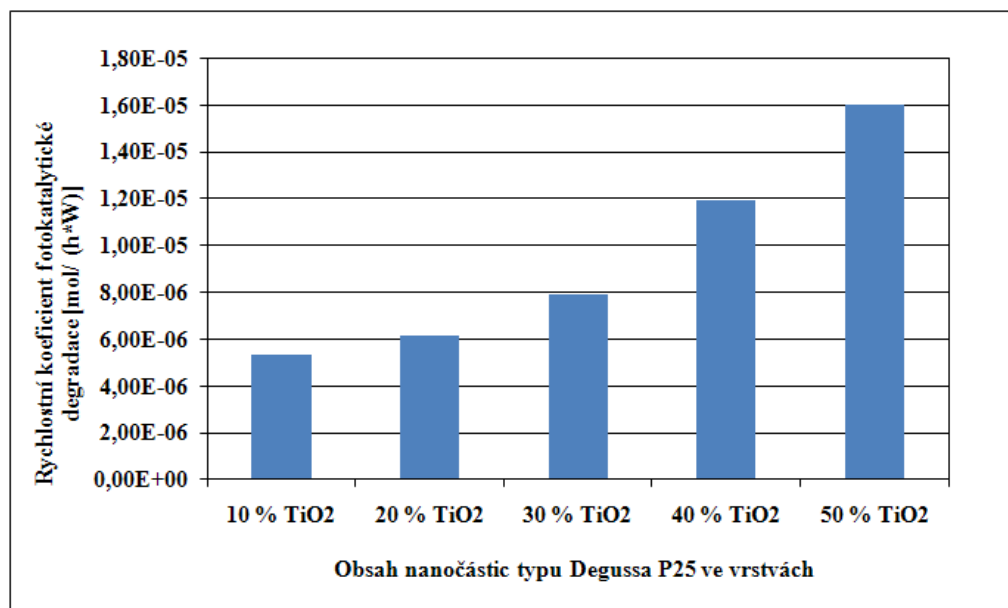
Míra fotokatalytické aktivity připravených nanokompozitních hybridních vrstev byla zjišťována prostřednictvím rozkladu modelové organické látky ACID ORANGE 7 (AO7). Pokles koncentrace AO7 v roztoku byl sledován pomocí absorpční spektrofotometrie. Podložní skla s vrstvami byla vložena do uzavřených Petriho misek s 25 ml AO7 o koncentraci 0,0321 mmol.dm⁻³, aby se zamezilo vypařování kapaliny. Následně byly misky se vzorky položeny na magnetickou míchačku pod zářivku, která slouží jako zdroj UV záření

(výkon 13 W, vlnová délka 365 nm). Množství destilované vody, které se z roztoku během ozařování vypařilo, bylo opětovně doplněno na definované množství roztoku 25 ml. Koncentrace barviva po ozáření byla změřena na UV/VIS spektrofotometru Lambda 35 a porovnána s původní koncentrací před ozářením. Z rozdílu koncentrací byl zjištěn rychlostní součinitel, který charakterizuje míru účinnosti fotokatalytické aktivity [172]. Doba expozice u všech testovaných vrstev pod UV zářením byla 5 hodin. Získané výsledky jsou shrnuty v tabulce 14.

Tabulka 14: Vzorky nanokompozitních hybridních vrstev AC44+BPO s nanočásticemi TiO₂ Degussa P25. Charakteristika vzorků a průběhu fotokatalytické expozice.

Obsah TiO ₂ Degussa P25 [obj. %]	Plocha vrstvy	Doba ozařování UV	Výchozí koncentrace AO7	Koncentrace AO7 po expozici UV	Rychlostní součinitel	Rychlostní koeficient fotokat. degradace
	S _v [cm ²]	t _{UV} [h]	c [mmol/ l]	c _{UV} [mmol/ l]	Kr [1/min]	[mol/ h*W]
10	5	5	0,0321	0,0273	3,24.10 ⁻⁰²	5,31.10 ⁻⁰⁶
20	5	5	0,0321	0,0266	3,76.10 ⁻⁰²	6,16.10 ⁻⁰⁶
30	5	5	0,0321	0,0252	4,84.10 ⁻⁰²	7,94.10 ⁻⁰⁶
40	5	5	0,0321	0,0223	7,29.10 ⁻⁰²	1,19.10 ⁻⁰⁵
50	5	5	0,0321	0,0197	9,76.10 ⁻⁰²	1,60.10 ⁻⁰⁵

Pokud porovnáme rychlostní koeficienty fotokatalytické degradace barviva AO7 pro měřené vzorky, zjistíme, že se zvyšujícím se obsahem nanočástic v hybridní matrici rychlostní koeficient výrazně roste. Nejvyšší rychlostní koeficient vykazují vrstvy obsahující 50 obj. % nanočástic TiO₂ ve své matrici, tyto vrstvy jsou tedy nejvíce fotokatalyticky aktivní. Nárůst fotokatalytické aktivity připravených nanokompozitních hybridních vrstev se zvyšujícím se objemovým obsahem nanočástic TiO₂ Degussa P25 ve vrstvách je uveden v grafu 9. Kromě vrstev s nanočásticemi byla pro porovnání testována také hybridní vrstva bez nanočástic. Tato vrstva však nevykazovala fotokatalytickou aktivitu. Důkaz nulové fotokatalytické aktivity hybridních vrstev bez nanočástic byl potvrzen také antibakteriálními testy. V grafech uvedených v kapitolách 5.4.4.3 a 5.4.4.4 vykazují vrstvy bez nanočástic oproti vrstvám s nanočásticemi jen velmi pomalou a nízkou bakteriální inhibici.



Graf 9: Závislost fotokatalytické aktivity nanokompozitních hybridních vrstev AC44+BPO na různém obsahu nanočástic TiO₂ Degussa P25.

5.4.4 Antibakteriální účinky nanokompozitních hybridních vrstev

První antibakteriální testy provedené na nanokompozitních hybridních vrstvách (AC44+BPO) obsahujících ve své matrici 10, 30 a 50 obj. % nanočástic TiO₂ Degussa P25 tepelně zpracovaných při 90 °C a také 150 °C/ 3 h prokázaly výrazné antibakteriální účinky vrstev. Vrstvy byly testovány na standardních bakteriálních kmenech Escherichia Coli (dále jen E. Coli) a Staphylococcus Aureus (dále jen St. Aureus). E. Coli je druh gramnegativní tyčinkovité bakterie, která je součástí střevní mikroflóry. Při přemnožení a mutaci může způsobit střevní problémy, záněty močového měchýře aj. St. Aureus je grampozitivní kokovitá bakterie způsobující zejména kožní zánětlivá onemocnění a infekce horních cest dýchacích.

Na základě výsledků získaných v první testované sérii jsme se rozhodli nanokompozitní hybridní vrstvy otestovat také na bakteriální kmen MRSA (Methycilin Rezistentní Staphylococcus Aureus). MRSA je multi-resistentní kmen kmene St. Aureus. V současnosti působí poměrně velké problémy v nemocnicích, především na odděleních JIP, kde napadá oslabené pacienty jakéhokoliv věku a pohlaví. Jedná se zejména o nosokomiální infekce. Likvidace tohoto vysoce rezistentního kmene se stává obrovským a celosvětovým problémem. Proti bakterii MRSA v podstatě neexistují účinná antibiotika, pouze za včasného

odhalení existuje pomoc v podobě kombinace antibiotik vankomycinu a streptomycinu. Uvedená antibiotika však mají řadu vedlejších účinků a v této kombinaci ještě více narušují již tak oslabený imunitní systém pacientů.

Podle závěrečné správy, kterou v prosinci roku 2010 vydal Státní zdravotní ústav České republiky [181], se v souvislosti s poskytnutím zdravotní péče v českých nemocnicích každoročně nakazí infekcí až 264 tisíc hospitalizovaných, tedy 12 % pacientů. Jedná se zejména o infekce dýchacích a močových cest nebo hnisání pooperačních ran. Tyto infekce má na svědomí právě MRSA (Methycilin Rezistentní Stafylococcus Aureus). Na jednotkách intenzivní péče infekci dostane dokonce skoro čtvrtina nemocných, ve Švýcarsku se na odděleních JIP ročně nakazí 25 % pacientů, v Itálii 26 %, v Řecku 30 % a v Rumunsku je to více než 50 % nemocných. V ČR se infekce způsobené bakteriálním kmenem MRSA sledují od osmdesátých let 20. století. Například Brněnský Masarykův onkologický ústav dostal na rok 2011 z evropských fondů čtyři milióny korun na projekt s názvem „Prevence nozokomiálních infekcí“. Projekt je zaměřen na tři oblasti zlepšení hygienických podmínek, jednou z těchto oblastí je právě rychlý záchyt a analýza multi-rezistentních kmenů odolných vůči antibiotikům [181].

V listopadu roku 2010 byla v Lékařských listech [182] uveřejněna statistika nárůstu počtu invazivních kmenů typu St. Aureus a MRSA v českých nemocnicích v letech 2000-2008 (tabulka 15). Během těchto let zaznamenala MRSA nárůst o 10 %.

Tabulka 15: Podíl MRSA izolátů na výskytu invazivních kmenů St. Aureus v ČR [182].

Rok	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Počet invazivních kmenů St. Aureus	515	1074	1168	1387	1444	1553	1520	1656	1715
% MRSA	4,3	5,9	5,9	6,1	8,5	12,9	12,3	12,9	14,3

5.4.4.1 Postup testování nanokompozitních hybridních vrstev

Nejprve bylo připraveno bakteriální inokulum (suspenze určitého počtu zárodků bakterie ve fyziologickém roztoku). Pomocí bakteriální kličky byly z agaru v Petriho misce odebrány napěstované bakterie, které byly ve speciální skleněné zkumavce určené pro Denzi-La-Metru (přístroj umožňující měření hustoty roztoku pomocí optické absorbance) naředěny fyziologickým roztokem (6 % roztok NaCl). Následně byla pomocí Denzi-La-Metru

změřena hustota bakteriální suspenze a upravena ředěním fyziologickým roztokem tak, aby se pohybovala v rozmezí 0,9-1,1 (neoptimálnější hodnota je 1,0). Hodnota 1,0 v jednotkách Denzi-La-Metru odpovídá koncentraci bakteriální suspenze 10^8 v 1 ml. Ředění až na koncentraci 10^5 probíhalo následujícím způsobem: z bakteriální suspenze o koncentraci 10^8 bylo odebráno 0,1 ml a zředěno 9,9 ml fyziologického roztoku (naředění suspenze o dva řády tedy na 10^6). Z bakteriální suspenze o koncentraci 10^6 byl odebrán 1 ml, který byl naředěn 9 ml fyziologického roztoku, takto se získala potřebná koncentrace bakteriální suspenze 10^5 v 1 ml. Poté bylo 250 μ l bakteriální suspenze (koncentrace 10^5) nakápnuto na vzorek s vrstvou.

U první testované série bylo ze vzorků vrstev tepelně zpracovaných při teplotách 90 a 150 °C/ 3 h ozařovaných UV-A lampou (rozsah UV-A záření 315 - 400 nm) ve stanovených časových intervalech (20, 60, 120 a 150 minut) odebíráno pomocí bakteriálních kliček 10 μ l bakteriální suspenze, která byla rovnoměrně roztírána po povrchu krevních agarů přítomných v Petriho miskách. Po posledním odběru byly všechny misky se vzorky inkubovány v termostatu při teplotě 37,5 °C po dobu 24 hodin.

Vzorky druhé série vrstev byly oproti první sérii vzorků tepelně zpracovány při 150 °C/ 3 h (kvalitnější vrstva), pouze v případě polymethylmethakrylátu při 100 °C/ 3 h. K získání objektivnějších výsledků testů byly připravené vzorky testovány nově vyvinutou metodikou, které předcházela celá řada experimentů. Princip metodiky spočívá ve způsobu odběrů bakteriální suspenze a jejím roztírání po povrchu krevních agarů. Bakteriální suspenze o koncentraci 10^5 byla připravena stejným způsobem jako u první testované série vzorků. Množství bakteriální suspenze nakápnuté na vzorek se odvíjelo od velikosti testovaného vzorku (250 μ l nebo 300 μ l). Ze vzorků ozařovaných UV-A zářením (rozsah 315-400 nm) bylo ve stanovených časových intervalech (v závislosti na testované bakterii, MRSA výrazně kratší interval inhibice) odebíráno 10 μ l bakteriální suspenze automatickou kalibrovanou pipetou. Bakteriální suspenze byla roztírána po povrchu krevních agarů v Petriho miskách. Po posledním odběru byly všechny misky se vzorky stejně jako v první sérii inkubovány v termostatu při teplotě 37,5 °C po dobu 24 hodin. Po uplynutí uvedené doby inkubace byly, pokud to bylo možné, spočítány namnožené bakteriální kolonie. Na obrázcích 63 a, b, c jsou uvedeny ilustrativní příklady namnožení bakteriálního kmene MRSA.



a) Kompaktní výsev

b) Odhadem 150 kolonií

c) Napočítáno 9 kolonií

Obr. 63: Namnožení bakteriálního kmene MRSA po 24 h inkubace.

Snímek a) tzv. kompaktní výsev (řádově tisíce kolonií - nepočítá se), b) od 100 do 1000 kolonií (uvádí se pouze odhady), c) pod 100 kolonií (počítají se jednotlivé kolonie).

Jedna kolonie = jedna bakterie. Fotoaparát FINEPIX HS 10.

5.4.4.2 Výsledky testování nanokompozitních hybridních vrstev

V tabulkách (příloha 11.5) a grafech uvedených v kapitolách 5.4.4.3 a 5.4.4.4 jsou shrnuty výsledky řady testů provedených na bakteriálních kmenech E. Coli, St. Aureus a MRSA. Testovány byly různé vzorky nanokompozitních hybridních vrstev (tabulka 16) s obsahem 40 obj. % nanočástic TiO_2 (4 typy nanočástic Precheza A, B, C, D a 1 typ nanočástic Degussa P25), kromě hybridních vrstev s nanočásticemi byly orientačně testovány také vrstvy bez nanočástic.

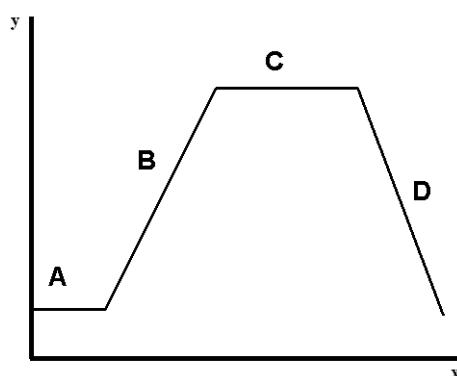
Tabulka 16: Charakteristika testovaných vzorků vrstev.

Označení vzorků	Charakteristika vzorků
AC44	100 % TMSPM bez BPO
AC44+TiO_2	100 % TMSPM bez BPO a 40 obj. % TiO_2 (Degussa P25)
AC44+BPO	100 % TMSPM s BPO
AC44+BPO+TiO_2	100 % TMSPM s BPO a 40 obj. % TiO_2 (Degussa P25)
PMMA AC44+BPO+TiO_2	100 % TMSPM s BPO a 40 obj. % TiO_2 (Degussa P25) vrstva na tvrzeném polymethylmethakrylátu
Precheza A	100 % TMSPM s BPO a 40 obj. % TiO_2
Precheza B	100 % TMSPM s BPO a 40 obj. % TiO_2
Precheza C	100 % TMSPM s BPO a 40 obj. % TiO_2
Precheza D	100 % TMSPM s BPO a 40 obj. % TiO_2

Výsledky vybraných testů bakteriálního kmene E. Coli jsou přehledně uvedeny v příloze 11.5. V této části disertační práce budu uvádět pouze nejzajímavější výsledky, které byly získány testováním kmenů St. Aureus a MRSA (grafy uvedené a popisované v kapitolách 5.4.4.3 a 5.4.4.4). Během všech provedených a současně probíhajících testů bylo zjištěno, že bakteriální kmen E. Coli je méně citlivý na testované typy nanočástic TiO_2 , ale mnohem citlivější na stříbro. Uvedený jev byl prokázán u nových typů nanokompozitních hybridních vrstev obsahujících stříbro. Nové typy hybridních vrstev jsou předmětem patentového řízení a nejsou v práci blíže specifikovány. U první testované série vzorků nastávala inhibice bakteriálního kmene E. Coli během 120. minuty osvitů UV-A (ve vrstvách však bylo přítomno 50 obj. % nanočástic TiO_2 Degussa P25), u dalších sérií vzorků došlo k prodloužení počátku inhibice bakteriálního kmene E. Coli ze 120 minut na průměrných 180 minut (ve vrstvách však bylo přítomno 40 obj. % nanočástic TiO_2 Degussa P25 nebo Precheza D).

Důvodem snížení procentuálního obsahu nanočástic v hybridních vrstvách bylo snížení možnosti jejich uvolňování z vrstev. Vzhledem k tomu, že se obsah nanočástic ve vrstvách i nadále optimalizuje, nebylo zatím testováno jejich případné uvolňování z vrstev. V současné době tedy nemůžeme s jistotou tvrdit, že se určité, byť zanedbatelné množství nanočástic z vrstev neuvolňuje, a to i přesto, že tomu opakované testy a sterilizace vzorků při 100 nebo 120 °C po dobu 1 hodiny (v závislosti na použitém substrátu) zatím nenasvědčují.

K tomu, abychom dobře pochopili grafy uvedené v kapitolách 5.4.4.3 a 5.4.4.4, je třeba nejprve vysvětlit obecný průběh bakteriální inhibice, který je popisován tzv. růstovou křivkou (obr. 64).



Obr. 64: Základní křivka růstu bakteriální populace. Na ose *y* je vynesena počet bakteriálních kolonií, na ose *x* je čas. Písmena (A, B, C, D) symbolizují jednotlivé fáze růstu bakteriální populace (viz text) [183].

Klidová fáze (lag fáze) A

- ❖ Bakterie se ještě nemnoží příliš rychle, zpravidla se enzymaticky připravují na růst v novém prostředí.

Exponenciální fáze (log fáze, logaritmická fáze) B

- ❖ V této fázi probíhá intenzivní množení bakterií, populace dosahuje exponenciálního růstu. Rychlost nárůstu počtu bakterií je individuální vlastnost každého bakteriálního kmene a závisí také na vnějších podmínkách. Exponenciální fáze trvá, dokud nejsou vyčerpány živiny.

Stacionární fáze C

- ❖ Dochází k postupnému zpomalování rychlosti množení bakterií, až do stádia rovnováhy, kdy se počet bakterií zhruba nemění, zároveň se akumulují toxické produkty a je vyčerpáno živné médium.

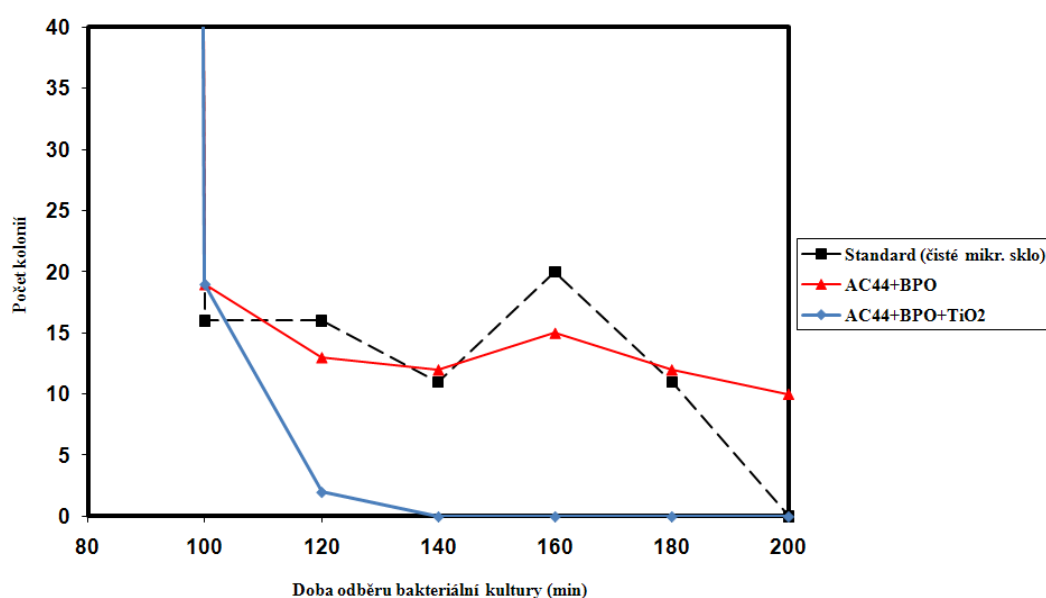
Fáze odumírání D

- ❖ V této fázi již převyšuje počet odumřelých bakterií nad počtem vzniklých. Často se přidružuje sporulace (tvorba klidových stádií), některé bakterie přežijí nepříznivé podmínky [183].

5.4.4.3 Inhibice bakteriálního kmene *Staphylococcus Aureus*

V grafech 10 až 13 je popisována inhibice bakteriálního kmene *St. Aureus* na různých vzorcích nanokompozitních hybridních vrstev. Na vzorky vrstev bylo pipetováno 250 μ l bakteriální suspenze o koncentraci 10^5 . Všechny vzorky byly ozařovány UV-A zářením (rozsah 315 - 400 nm). Ve vybraných grafech (10,11 a 13) je jako standard uvedeno vysterilizované podložní sklo bez vrstvy, které slouží pouze k porovnání výsledků antibakteriálních účinků s připravenými vrstvami.

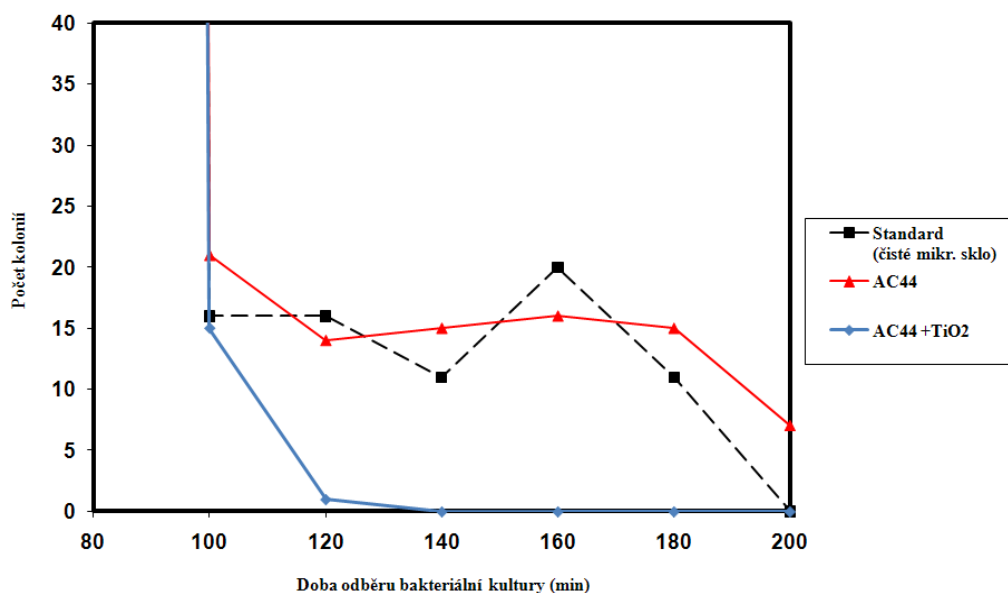
Graf 10 popisuje antibakteriální účinky vzorků vrstev připravených se solí AC44+BPO a AC44+BPO se 40 obj. % TiO_2 Degussa P25 nanesených na podložní skla a tepelně zpracovaných při $150\text{ }^\circ\text{C}/3\text{ h}$. Nejlepší výsledky vykazuje vzorek s vrstvou AC44+BPO + TiO_2 . Inhibice *St. Aureus* u této vrstvy nastává mezi 120. a 140. minutou osvitů UV-A, 100 % inhibiční účinek nastává ve 140. minutě, dále jsou agary již bez kolonií. Vzorek AC44+BPO se chová velmi podobně jako standard, jeho inhibice je dokonce ještě mnohem pomalejší. Postupný pokles a opětovný náhlý nárůst bakteriálních kolonií u standardu i vzorku AC44+BPO je zcela v souladu s růstovou bakteriální křivkou [183].



Graf 10: Inhibice bakteriálního kmene *St. Aureus* na hybridních vrstvách připravených ze soli AC44+BPO bez a s nanočásticemi TiO_2 typ Degussa P25.

Graf 11 popisuje inhibici *St. Aureus* na vzorcích vrstev připravených ze solí AC44 bez BPO a AC44 bez BPO se 40 obj. % TiO_2 Degussa P25. Vrstvy byly nanášeny na podložní skla a tepelně zpracovány při 150 °C/ 3 h. Hybridní vrstvy připravené bez přítomnosti BPO se chovají velmi podobně jako vrstvy připravené s BPO, které byly uvedeny v grafu 10. V tomto případě se nám podařilo potvrdit, že přítomnost či nepřítomnost BPO nemá výrazný vliv na inhibici bakterií, ale pouze na kvalitu připravovaných vrstev.

Inhibice bakteriálního kmene *St. Aureus* u vzorků AC44+ TiO_2 opět nastává okolo 120. minuty osvitů UV-A záření, 100 % inhibičního účinku je dosaženo mírně před 140. minutou. Inhibice bakteriálního kmene na hybridní vrstvě AC44 je velice pozvolná a pomalá a dá se říci, že od 120. do 180. minuty osvitů UV-A záření téměř nedochází k úbytku bakteriálních kolonií. Množství bakteriálních kolonií u této vrstvy dokonce od 120. do 180. minuty mírně narůstá o jednotky kolonií.

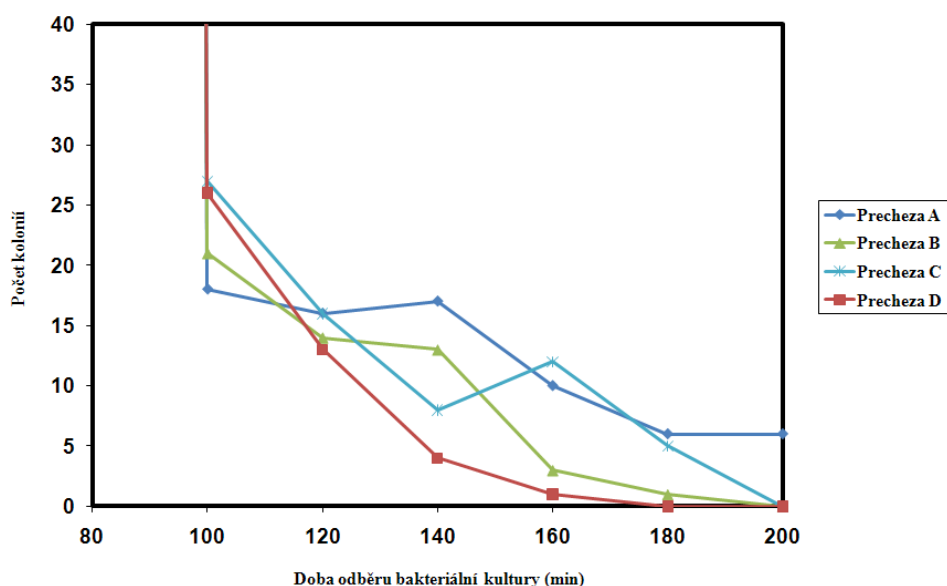


Graf 11: Inhibice bakteriálního kmene *St. Aureus* na hybridních vrstvách připravených ze soli AC44 bez a s nanočásticemi TiO_2 Degussa P25.

V grafu 12 jsou uvedeny výsledky testů a porovnání vlivu různých nanočástic Precheza na inhibici bakteriálního kmene *St. Aureus*. Přesněji se jednalo o vzorky vrstev připravených ze solí AC44+BPO se 40 obj. % TiO_2 Precheza A, B, C, nebo D nanášených na podložní skla a tepelně zpracovaných při 150 °C/ 3 h.

Z uvedeného grafu jasně vyplývá, že ze všech čtyř testovaných typů vrstev s nanočásticemi Precheza D. Počet bakteriálních kolonií klesá ve stanoveném čase rovnoměrně. Inhibice bakteriálního kmene *St. Aureus* na

vrstvách s nanočásticemi TiO_2 Precheza D začíná mezi 140. a 160. minutou osvitů UV-A záření, je tedy o přibližně 20 minut pomalejší než v případě vrstev s nanočásticemi TiO_2 Degussa P25. 100 % inhibiční účinek nastává ve 180. minutě ozáření UV-A.

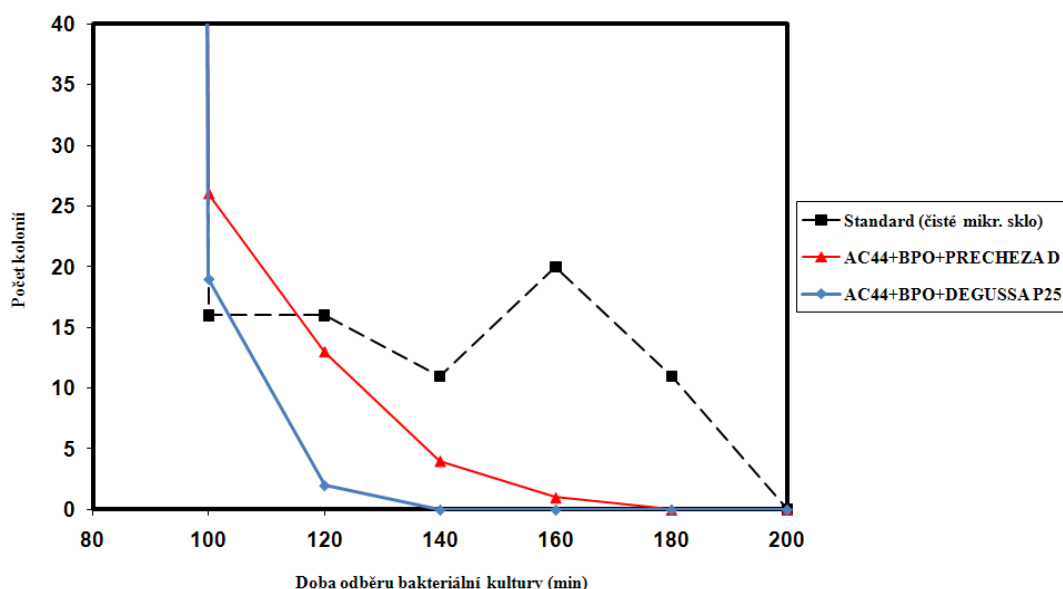


Graf 12: Inhibice bakteriálního kmene *St. Aureus* na hybridních vrstvách připravených ze solí AC44+BPO s nanočásticemi TiO_2 Precheza A, B, C a D.

Jedním z cílů testování nanočástic Precheza byla snaha najít uplatnění pro nanočástice od českého výrobce v souvislosti se snížením nákladů na případnou výrobu antibakteriálních vrstev. Vrstvy s nanočásticemi TiO_2 Precheza D se průběhem inhibice nejvíce podobají vrstvám obsahujícím nanočástice TiO_2 Degussa P25. Ostatní nanokompozitní hybridní vrstvy obsahující nanočástice TiO_2 Precheza A, B, nebo C testované na bakteriální kmen *St. Aureus* nejsou v tomto případě příliš vhodné jako antibakteriální vrstvy. Inhibice bakteriálního kmene *St. Aureus* na těchto vrstvách probíhá nerovnoměrně a výrazně pomaleji než u vrstev obsahujících nanočástice TiO_2 Precheza D. U nanokompozitních vrstev s nanočásticemi TiO_2 Precheza A, B, nebo C existuje zároveň nebezpečí bakteriální sporulace (některé bakterie se zapouzdří a přežijí nepříznivé podmínky způsobené UV-A zářením). Po ukončení ozáření se bakterie mohou začít opět množit [183].

V grafu 13 jsou uvedeny nejlepší výsledky, získané z testů vrstev obsahujících nanočástice TiO_2 Degussa P25 a Precheza D nanosených na podložních sklech, tepelně zpracovaných při $150\text{ }^\circ\text{C}/3\text{ h}$. Jako nejvhodnější pro antibakteriální aplikace se jeví nanokompozitní hybridní vrstvy obsahující nanočástice TiO_2 Degussa P25. Bakteriální kmen *St. Aureus* je na tento typ

nanočástic nejcitlivější. 100 % inhibice u nanokompozitních vrstev obsahujících Degussu P25 začíná před 140. minutou osvitů UV-A zářením. Výsledky zároveň potvrzují možnost nahradit německou Degussu P25 českou Prechezou D. V tomto případě by však bylo lepší alespoň o 5 obj. % zvýšit obsah nanočástic Precheza D v nanokompozitních hybridních vrstvách, aby se tak zkrátila doba počátku 100 % inhibice uvedeného bakteriálního kmene.



Graf 13: Inhibice bakteriálního kmene *St. Aureus* na hybridních vrstvách připravených ze solí AC44+BPO s nanočásticemi TiO_2 Degussa P25 a Precheza D.

5.4.4.4 Inhibice bakteriálního kmene MRSA

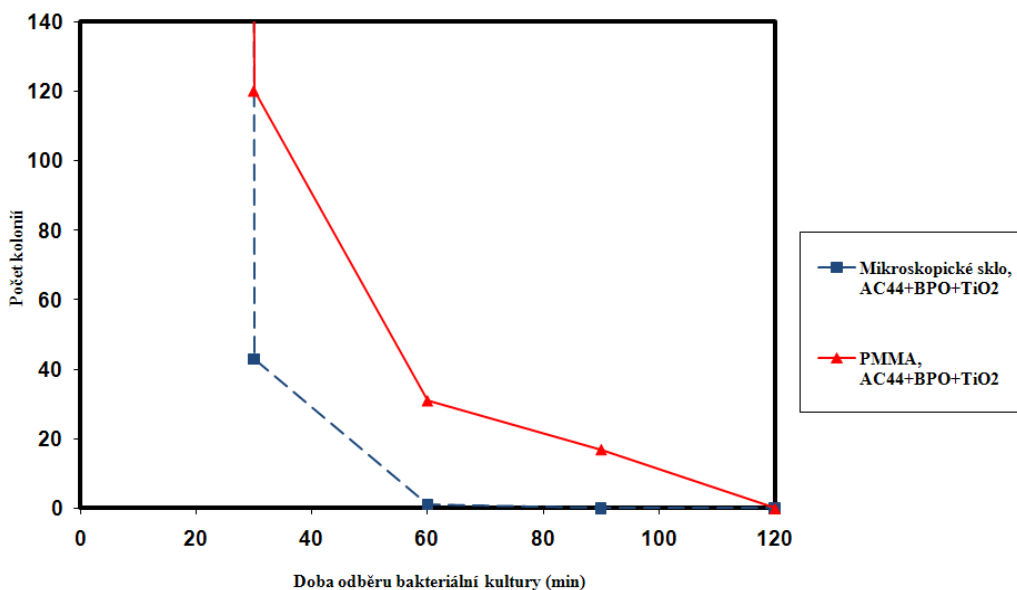
Všechny testované vzorky nanokompozitních hybridních vrstev vykazují na bakteriální kmen MRSA výrazně vyšší antibakteriální účinky, než tomu bylo v případě testování na bakteriální kmeny *E.Coli* a *St. Aureus*. Výjimku tvoří vzorek vrstvy nanosené na PMMA substrátu, jak bude podrobněji zmíněno dále.

V grafech 14 až 16 rozhodně stojí za povšimnutí, že 100 % inhibiční účinek bakteriálního kmene MRSA začíná již před 60. minutou odběru bakteriální kultury. U tohoto bakteriálního kmene máme tedy o téměř 70 minut rychlejší počátek 100 % inhibice než tomu bylo u *E.Coli* nebo *St.Aureus*. Při všech testech byla počáteční koncentrace bakteriální suspenze 10^5 . Na vzorky vrstev bylo zpravidla pipetováno 250 μl bakteriální suspenze, v případě vzorků vrstev nanosených na PMMA bylo pipetováno 300 μl (větší velikost testovaných vzorků). Vzorky byly ozařovány UV-A zářením (rozsah 315 - 400 nm). Vzhledem k tomu, že se na standardech (čisté podložní sklo a PMMA) objevoval kompaktní výsev bakteriálního kmene

MRSA, nebylo možné spočítat množství jednotlivých bakteriálních kolonií. Standardy tedy nejsou ani v jednom z uvedených grafů znázorněny.

V grafu 14 je uvedena inhibice bakteriálního kmene MRSA na dvou různých substrátech, podložním skle a PMMA. Vzorky vrstev byly tepelně zpracovány při 150 °C, v případě PMMA substrátu při 100 °C po dobu 3 hodin. Přesněji se jedná o vrstvy připravené ze solu AC44+BPO se 40 obj. % nanočástic TiO₂ Degussa P25.

U vrstvy nanesené na skle nastává 100 % bakteriální inhibice během 60. minuty osvitů UV-A zářením, u vrstvy nanesené na PMMA až mnohem později, během 120. minuty. V obou případech počet bakteriálních kolonií klesá rovnoměrně s časem. U nanokompozitní hybridní vrstvy nanesené na PMMA může mít na výrazně pomalejší inhibici vliv teplota tepelného zpracování (100 °C/ 3 h). Vrstva nemusí být dostatečně zpolymerizovaná. Vliv teploty na kvalitu hybridních vrstev byl blíže popisován v kapitole 5.1.5. U vzorků vrstev nanesených na PMMA proto zkusíme při navazujících aplikačních pokusech prodloužit dobu tepelného zpracování při 100 °C ze 3 hodin na 4,5 hodiny.

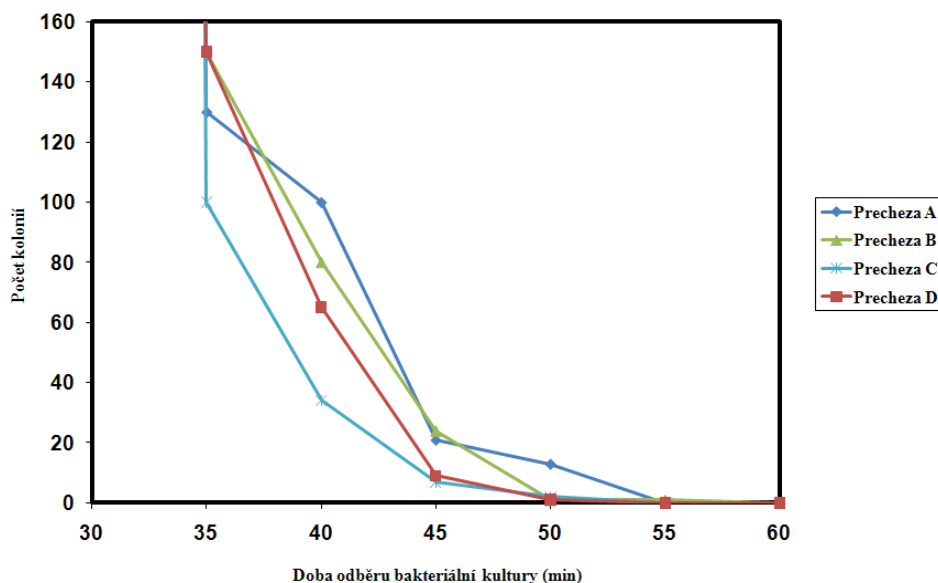


Graf 14: Inhibice bakteriálního kmene MRSA na dvou různých substrátech se obdobnou nanokompozitní hybridní vrstvou (sol AC44+BPO se 40 obj. % nanočástic TiO₂, Degussa P25) tepelně zpracovanou podle možností substrátu (sklo 150 °C/ 3 h, PMMA 100 °C/ 3 h).

Antibakteriální účinky nanokompozitních hybridních vrstev s použitím různých typů nanočástic TiO_2 Precheza A, B, C, nebo D jsme porovnávali také na bakteriálním kmeni MRSA (graf 15). Vzorky vrstev byly opět připraveny ze solu AC44+BPO se 40 obj. % TiO_2 Precheza A, B, C, nebo D, nanесeny na podložní skla a tepelně zpracovány při 150 °C/ 3 h.

Nejlepší inhibici v tomto případě vykazují vrstvy s nanočásticemi TiO_2 Precheza C. Velmi podobně se však chovají vrstvy s nanočásticemi TiO_2 Precheza B a D. U všech tří typů vrstev s nanočásticemi Precheza B, C, nebo D klesá počet bakteriálních kolonií ve stanoveném čase rovnoměrně, pouze vrstvy s nanočásticemi TiO_2 Precheza A vykazují nerovnoměrnou inhibici.

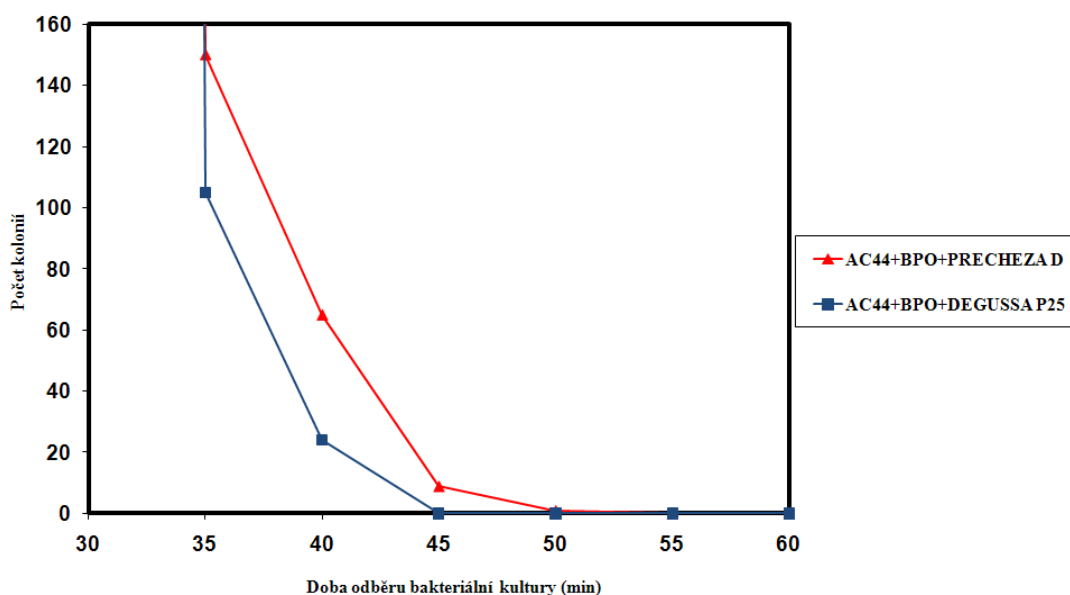
U vrstev obsahujících nanočástice Precheza B, C nebo D nastává 100 % inhibiční účinek již během 50. minuty ozařování UV-A, u vrstev obsahujících nanočástice TiO_2 Precheza A nastává 100 % inhibice kolem 55. minuty. Podle testů se v tomto případě jako nejvhodnější pro antibakteriální aplikace na bakteriální kmen MRSA jeví vrstvy obsahující nanočástice TiO_2 Precheza C nebo D.



Graf 15: Inhibice bakteriálního kmene MRSA na nanokompozitních hybridních vrstvách připravených ze solí AC44+BPO se 40 obj. % nanočástic TiO_2 Precheza A, B, C a D.

Také v grafu 16 stejně jako při testování vrstev na bakterii St. Aureus, jsou porovnány výsledky získané testováním vrstev obsahujících nanočástice TiO_2 Degussa P25 a Precheza D. Vzorky vrstev byly připraveny ze solu AC44+BPO se 40 obj. % nanočástic TiO_2 .

Nejvhodnější pro antibakteriální aplikace se opět jeví nanokompozitní hybridní vrstvy obsahující nanočástice TiO_2 Degussa P25. Stejně jako první testovaný bakteriální kmen *St. Aureus*, také bakteriální kmen MRSA je na tento typ nanočástic prokazatelně nejcitlivější. 100 % inhibice u vrstev obsahujících nanočástice TiO_2 Degussa P25 nastává již po 45 minutách osvitů UV-A zářením, u vrstev obsahujících nanočástice Precheza typ D inhibice nastává po 50 minutách osvitů UV-A zářením. Průběh bakteriální inhibice je u obou testovaných vrstev podobný, inhibice probíhá rovnoměrně bez jakýchkoliv výkyvů v podobě nárůstu, nebo stagnace úbytku bakterií.



Graf 16: Inhibice bakteriálního kmene MRSA na hybridních vrstvách AC44+BPO se 40 obj. % nanočástic Degussa P25 a Precheza D.

5.4.4.5 Shrnutí výsledků bakteriologie

Ze všech provedených a stále probíhajících testů zřetelně vyplývá, že připravené nanokompozitní hybridní vrstvy vykazují významný antibakteriální efekt, jehož účinek se mění v závislosti na tepelném zpracování vrstev, na typu testovaného bakteriálního kmene a také na typu použitých nanočástic. Pro tuto chvíli je však pro nás nejpodstatnější, že v této práci uvedené a aktuálně také testované nové typy nanokompozitních hybridních vrstev vykazují vynikající antibakteriální účinek zejména na velmi rezistentní bakteriální kmen MRSA (Methycilin Rezistentní Stafylococcus Aureus). Vzhledem k velkému množství výsledků a probíhajícímu patentovému řízení nejsou nejnovější výsledky v práci blíže specifikovány, budou však souhrnně uvedeny během obhajoby práce.

6 SOUHRN DOSAŽENÝCH VÝSLEDKŮ

Předložená disertační práce se zabývá problematikou přípravy organicko-anorganických hybridních vrstev, jejich vlastnostmi a možnostmi jejich potenciálního aplikačního uplatnění v průmyslových a speciálních oborech (textilní a automobilový průmysl, strojírenství, medicína). Práce byla koncipována do dvou hlavních částí. V první z nich byly optimalizovány podmínky přípravy solů pro nanášení kvalitních hybridních vrstev. Ve druhé části pak probíhalo studium vlastností připravených hybridních a nanokompozitních hybridních vrstev.

Při optimalizaci přípravy hybridních vrstev na bázi TMSPM bylo zjištěno, že pro přípravu kvalitních vrstev je nutné zařadit stupeň předpolymerizace solu, během kterého dojde k částečné polykondenzaci hydrolytických produktů TMSPM za vzniku lineárních makromolekul s vazbami Si-O-Si a k částečné polymerizaci methylemethakrylátové funkční skupiny za vzniku zárodku organické polymerní sítě. Nej kvalitnější soly vznikaly předpolymerizací za použití radikálového katalyzátoru BPO a varu pod zpětným chladičem při teplotě varu IPA po dobu 30 minut. Za těchto podmínek došlo k polymerizaci přibližně 55 % dvojných vazeb C=C z methylemethakrylátové skupiny (organická část hybridního polymeru TMSPM). Výsledný sol měl vhodné vlastnosti pro nanášení a tvorbu kvalitních hybridních vrstev.

Pro zhutnění a dobrou adhezi hybridní vrstvy na substráty je nutné vrstvu po odpaření rozpouštědla a dokončení hydrolyzy tepelně zpracovat. Pro dokončení polymerizace převážně radikálovým mechanismem pomocí přítomného BPO byla experimentálně zjištěna optimální teplota 90 °C po dobu 3 hodin. Druhou možností je teplotní polymerizace (opět s přítomností BPO v hybridní vrstvě) při 150 °C po dobu 3 hodin. Podle výsledků IR spektroskopie jsou vrstvy připravené při 90 °C a při 150 °C velmi podobné, ne však totožné. Teplotní odolnost připravených hybridních vrstev dosahuje 220 °C po dobu nejméně 3 hodin. Kromě vrstev připravených ze solu na bázi TMSPM byly připraveny také vrstvy ze solů na bázi TMSPM - TEOS. Vlastnosti všech připravených vrstev byly zjišťovány řadou metod a technik. Kvalita vrstev byla sledována pomocí optické, SEM a AFM mikroskopie. Podle snímků ze SEM byly vrstvy kvalitní, hladké a bez patrných vad. Z výsledku stanovení indexu lomu vrstev bylo zjištěno, že index lomu vrstev mírně klesá se snižujícím se obsahem TMSPM ve výchozích solech TMSPM - TEOS, až při přechodu na vrstvu z čistého TEOS dojde ke skokovému poklesu. Index lomu odpovídajících vrstev s obsahem TMSPM tepelně

zpracovaných při 150 °C/ 3 h je mírně vyšší než vrstev tepelně zpracovaných při 90 °C/ 3 h. Také rozdíl tloušťky mezi odpovídajícími vrstvami zpracovanými při 90 °C/ 3 h nebo 150 °C/ 3 h je významný a dokazuje zhutnění struktury vrstvy při dokončení polykondenzace anorganické 3D sítě a polymerizace organické 3D sítě při vyšší teplotě.

Rozdíl mezi vrstvami tepelně zpracovanými při různých teplotách se významně projevil během testů oděruvzdornosti. Všechny vzorky vrstev tepelně zpracované při 90 °C/ 3 h měly velmi nízkou odolnost proti oděru (jednotky cyklů). Naproti tomu vzorky vrstev připravené ze solů s obsahem 50 a více % TMSPM, tepelně zpracované při 150 °C/ 3 h měly odolnost kolem 150 cyklů.

Vlastní vrstva připravená ze solu 100 % TMSPM a tepelně zpracovaná při 150 °C/ 3 h má velmi dobrou odolnost proti různým organickým a anorganickým látkám (toluen, aceton, IPA, H₂SO₄, HNO₃ nebo HCl). Vrstvu je však možné rozrušit HF nebo 25 % vodným roztokem NaOH. U hybridních vrstev připravených na oceli však byla zjištěna poréznost. Vrstvy propouštějí kyseliny k substrátu, důsledkem je podleptání vrstvy na oceli a její odstranění. AFM potvrdilo velmi hladký povrch vrstev s ojedinělými vadami připomínajícími póry. Existenci pórů s průměrem od 3 do 30 nm (maximum při 4 nm) potvrdilo stanovení distribuce velikosti pórů pomocí adsorpce dusíku. Celkový objem těchto pórů je velmi malý a dosahuje pouze 1,2 mm³.g⁻¹. K tomu, aby kyseliny difundovaly až na povrch kovového substrátu, je však dostatečný.

Kromě hybridních vrstev byly připraveny a testovány také barevné nanokompozitní hybridní vrstvy a nanokompozitní hybridní vrstvy s nanočásticemi TiO₂. Vrstvy byly připraveny ze solu na bázi 100 % TMSPM, do kterého byla přidávána buď organická barviva (Astrazon žlutá 5GL, červeň F3BL nebo violet F3L), nebo nanočástice (10 až 50 obj. % TiO₂). U nanokompozitních TiO₂ vrstev bylo testováno celkem 5 různých typů nanočástic TiO₂ (1 typ Degussa P25 a 4 typy Precheza). Připravené vrstvy vykazovaly fotokatalytickou aktivitu, která se rovnoměrně zvyšovala se zvyšujícím se obsahem nanočástic v hybridní matici. Při testech oděruvzdornosti bylo prokázáno, že vrstvy obsahující 10 až 30 obj. % TiO₂ nemají příliš vysokou odolnost proti oděru. Změna však nastává u vrstev obsahujících 40 a 50 obj. % TiO₂. Tyto vrstvy již vykazují poměrně dobrou oděruvzdornost, která se při zatížení třecího segmentu 675 g pohybuje v rozmezí 200-300 cyklů. Nejvýraznější předností a vlastností připravených nanokompozitních hybridních TiO₂ vrstev je jejich antibakteriální účinek. Vrstvy vykazují výrazný antibakteriální efekt proti velice nebezpečnému celosvětově rozšířenému patogennímu bakteriálnímu kmeni MRSA (Methycilin Rezistentní Stafylococcus Aureus), který napadá zejména oslabené pacienty v nemocnicích.

7 ZÁVĚR

- ❖ Nej kvalitnější hybridní vrstvy s dobrou adhezí k povrchům různých substrátů byly připraveny ze solů na bázi TMSPM nebo TMSPM - TEOS s BPO. Soly byly předpolymerizovávány varem po dobu 30 minut. Vhodnými podmínkami pro závěrečné tepelné zpracování je teplota 150 °C po dobu 3 hodin. Pokud tyto podmínky nelze dodržet z důvodu tepelné nestability substrátu (plasty, například polypropylen), tepelné zpracování lze provést při 90 °C po dobu 3 hodin. Výsledná vrstva má však horší vlastnosti. Teplotní odolnost připravených hybridních vrstev dosahuje 220 °C.
- ❖ Podle snímků pořízených z optického mikroskopu a SEM snímků jsou připravené hybridní vrstvy kvalitní, hladké a bez patrných vad. Podle AFM snímků je povrch vrstev hladký, ve vrstvách jsou však místy ojedinělé vady připomínající póry. Pomocí dusíkové adsorpce byla v hybridní vrstvě připravené na bázi 100 % TMSPM potvrzena existence pórů. Velikost pórů se pohybuje v rozmezí 3 až 30 nm (maximum při 4 nm) a celkový objem pórů je pouze 1,2 mm³.g⁻¹.
- ❖ Index lomu hybridních vrstev mírně klesá se snižujícím se obsahem TMSPM ve výchozích solech TMSPM - TEOS. U vrstev tepelně zpracovaných při 150 °C/ 3 h je mírně vyšší než u stejných vrstev tepelně zpracovaných při 90 °C/ 3 h. Vrstvy tepelně zpracované při 150 °C/ 3 h mají menší tloušťku než vrstvy zpracované při 90 °C/ 3 h. Tento jev dokazuje vyšší zhutnění hybridní vrstvy při vyšší teplotě tepelného zpracování.
- ❖ Chemická odolnost hybridních vrstev je dobrá vůči řadě organických i anorganických látek kromě HF a 25 % vodného roztoku NaOH. Oděruvzdornost hybridních vrstev připravených při 150 °C/ 3 h je výrazně vyšší (stovky cyklů), než u stejných vrstev připravených při 90 °C/ 3 h (jednotky cyklů).
- ❖ Barevné nanokompozitní hybridní vrstvy připravené na 100 % polypropylenové textilii vykazují poměrně dobrou odolnost při testech vyluhování do studené vody a testech sublimace, špatnou však při xenotestu a testech praní. Tento jev je pravděpodobně způsoben slabou fixací molekul organických barviv v hybridní matici (slabé Van der Waalsovy síly).

- ❖ Nanokompozitní hybridní vrstvy s nanočásticemi TiO_2 vykazují fotokatalytickou aktivitu, dobrou oděruvzdornost (200 až 300 cyklů) a výrazné antibakteriální účinky, zejména proti velice nebezpečnému patogennímu bakteriálnímu kmeni MRSA. Toto zjištění je dělá zajímavými pro potencionální aplikační využití především v nemocnicích pro zlepšení hygienických podmínek na vybraných problematických odděleních (JIP, operační sály, onkologická, transplantační a infekční oddělení).

8 LITERATURA

- [1] Hanušová P.: Příprava anorganicko-organických vrstev typu ormocer na textilní substráty. [Diplomová práce]. Liberec, Technická univerzita v Liberci 2009.
- [2] Kozuka H., Almeida R.M., Sakka S. (Eds.): Handbook of Sol-Gel Science and Technology. Springer 2005, 1980 s. ISBN 978-1-4020-7969-6.
- [3] Wright J.D., Sommerdijk N.A.J.M.: Handbook of Sol-Gel Materials: Vol. IV Chemistry and Applications. Taylor&Francis Books 2000, 125 s. ISBN 90-5699-326-7.
- [4] Pagliaro M.: Silica-Based Materials for Advanced Chemical Applications. RSC Publishing 2009, 192 s. ISBN 978-1-84755-898-5.
- [5] Mena B. et al.: Bioencapsulation in Silica-Based Nanoporous Sol-Gel Glasses. NOVA Science Publishing 2010, 72 s. ISBN 978-1-61761-752-2.
- [6] Hitzky E.R. et al.: Bio-inorganic Hybrid Nanomaterials, Strategies, Syntheses, Characterization and Application. Wiley-VCH 2008, 503 s. ISBN 978-3527317189.
- [7] Hench L.L., West J.K.: Chem. Rev. **90**, 1990, s. 33.
- [8] Schmidt H.: J. Sol-Gel Sci. Technol. **1**, 1994, s. 217.
- [9] Hench L.L., Orefice R.: In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed., M. Howe-Gramt (Eds.) Vol. **22**, J. Wiley 1997, s. 497.
- [10] Journal of Sol-Gel Science and Technology. Vol. **1** / 1993 – Vol. **57** / 2011, Springer, ISSN 0928-0707 (print version), ISSN 1573-4846 (electronic version).
- [11] ORMOCER[®]s [online]. [cit. 2011-02-02]. URL: < <http://www.ormocer.de/EN/> >.
- [12] XVth International Sol-Gel Conference „SOL-GEL 2009“, Porto de Galinhas, Pernambuco, Brazil [online]. [cit. 2011-02-02]. URL: <<http://www2.fis.ua.pt/solgel2009/images/solgelfolderpdf.pdf>>.
- [13] The Sol-Gel Gateway [online]. [cit. 2011-02-02]. URL: <www.solgel.com>.
- [14] International Sol-Gel Society [online]. [cit. 2011-02-02]. URL: <www.isgs.org>.
- [15] Dimitriev Y. et al.: J. University Chem. Technol. Metallurgy **43**, 2008, s. 181.
- [16] Jesenák K.: Sól – gélové metódy. [skripta] [CD-ROM]. Univerzita Komenského, Bratislava 2005, 130 s. ISBN 80-223-2071-4.
- [17] Geffcen W., Berger E.: Patentschrift Deutschland 736 411, 28. 5. 1939.
- [18] Roy R.J., Roy D.M.: Amer. Mineral. **39**, 1954, s. 957.
- [19] Roy R.J.: Amer. Ceram. Soc. **39**, 1956, s. 145.
- [20] Roy R.J.: Amer. Ceram. Soc. **52**, 1969, s. 344.
- [21] McCarthy G.J. et al.: Amer. Ceram. Soc. **54**, 1971, s. 637.

- [22] Stober W. et al.: J. Colloid Interface Sci. **26**, 1968, s. 62.
- [23] Matijevic E. et al.: J. Colloid Interface Sci. **61**, 1977, s. 302.
- [24] Matijevic E.: In: Ultrastructure Processing of Ceramics Glasses and Composites, L.L. Hench, D.R. Ulrich (Eds.). New York, Wiley 1984, s. 334.
- [25] Matijevic E.: In: Science of Ceramic Chemical Processing, L.L. Hench, D.R. Ulrich (Eds.). New York, Wiley 1986, s. 463.
- [26] Matijevic E.: In: Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, J.D. Mackenzie, D.R. Ulrich (Eds.). New York, Wiley 1988, s. 429.
- [27] Dislich H. et al.: Thin Solid Films **77**, 1981, s. 129.
- [28] Amiran [online]. [cit. 2011-01-13]. URL: < http://www.us.schott.com/special_applications/english/products/non_reflective_glass/amiran>.
- [29] Metroke T.L. et al.: Prog. Org. Coat. **41**, 2001, s. 233.
- [30] Kima S.S. et al.: Thin Solid Films **347**, 1999, s. 155.
- [31] Novotná P., Matoušek J.: Thin Solid Films **502**, 2006, s. 143.
- [32] Krutský J., Matoušek J.: Ceramics – Silikáty **53**, 2009, s. 156.
- [33] Exnar P.: Metoda sol-gel. [skripta]. Liberec, Technická univerzita v Liberci 2006, 61 s. ISBN 80-7372-063-9.
- [34] Gale M.T. et al.: Optics Lasers Engineering **43**, 2005, s. 373.
- [35] Han Y.H. et al.: J. Non-Crystalline Solids **353**, 2007, s. 313.
- [36] Seddon A.B. et al.: J.Sol-Gel Sci.Technol. **2**, 1994, s. 181.
- [37] Gvishi R.: J.Sol-Gel Sci. Technol. **50**, 2009, s. 241.
- [38] Calvert P.D., Mark J.E.: Mater. Sci. Eng. C **6**, 1998, s. 73.
- [39] Haas K.H., Amberg-Schwab S.: Surf. Coat. Technol. **111**, 1999, s. 72.
- [40] Kickelbick G.: Hybrid Materials. Weinheim, Wiley-VCH 2006, s. 498. ISBN 978-3-527-31299-3.
- [41] Hoffmann F., Fröba M.: The Supramolecular Chemistry Of Organic–Inorganic Hybrid Materials, K. Rurack, R. Martinez-Manez (Eds.). London, John Wiley 2010, s. 45.
- [42] Kappel J., Rose K.: Sci. Tech. **2**, 1994, s. 157.
- [43] Wu L.Y.L. et al.: Thin Solid Films **516**, 2008, s. 1056.
- [44] Mammeri F. et al.: J. Mater. Chem. **15**, 2005, s. 3787.
- [45] Pellice S. et al.: J. Sol-Gel Sci. Technol. **28**, 2003, s. 81.
- [46] Haas K.H., Wolter H.: Solid State Mater. Sci. **4**, 1999, s. 571.
- [47] Latella B.A. et al.: J. Sol-Gel Sci. Technol. **31**, 2004, s. 143.
- [48] Ignat M.: Key Eng. Mat. **116/117**, 1996, s. 279.

- [49] Ignat M. et al.: Thin Solid Films **353**, 1999, s. 201.
- [50] Poulingue M. et al.: Thin Solid Films **348**, 1999, s. 215.
- [51] Harry E. et al.: Surf. Coat. Tech. **125**, 2000, s. 185.
- [52] Amberg-Schwab S. et al.: In: Materials Science Monographs High Performance. Ceramic Films and Coatings, P. Vincencini (Eds.). Vol. **67**, National Research Council, Italy, Elsevier 1991, s. 203.
- [53] Haas K.H. et al.: Kunststoffe GAK **50**, 1997, s. 102.
- [54] Schmidt H. et al.: In: Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics. J.D. Mackenzie, D.R. Ulrich (Eds.). New York, Wiley 1988, s. 651.
- [55] Haas K.H. et al.: Thin Solid Films **351**, 1999, s. 198.
- [56] Abušínov A.: MM Průmyslové spektrum **2001**, č. 6, s. 58.
- [57] Ratner B.D.: Biomaterials science: an introduction to materials in medicine. New York, Elsevier 2004, s. 104.
- [58] Su Y.L., Li C.: J. Colloid. Interface Sci. **316**, 2007, s. 344.
- [59] Zhao Y.H et al.: Langmuir **23**, 2007, s. 5779.
- [60] Park J.H. et al.: J. Biomater. Sci. Polym. Ed. **13**, 2002, s. 527.
- [61] Bruining M.J. et al.: Biomaterials **23**, 2002, s. 1213.
- [62] Ikada Y. et al.: J. Biomed. Mater. Res. **15**, 1981, s. 697.
- [63] Kim G. et al.: Biomaterials **31**, 2010, s. 2517.
- [64] Belin S. et al.: Colloid. Surf. A-Physicochem. Eng. Asp. **216**, 2003, s. 195.
- [65] Hong L.Y. et al.: J. Ind. Eng. Chem. **11**, 2005, s. 275.
- [66] Roscher C. et al.: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **519**, 1998, s. 239.
- [67] Buestrich R. et al.: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **628**, 2000, s. CC9.8.1.
- [68] Fanderlík I.: Optické vlastnosti skel. Praha, SNTL 1979, s. 45.
- [69] Gomez-Vega J.M. et al.: J. Biomed. Mater. Res. **56**, 2001, s. 382.
- [70] Bierwagen G.P.: J. Coat. Technol. **73**, 2001, s. 45.
- [71] Nguyen T.N. et al.: J. Coat. Technol. **63**, 1991, s. 43.
- [72] Buchheit R.G. et al.: J. Electrochem. Soc. **144**, 1997, s. 2621.
- [73] Bierwagen G.P. et al.: Prog. Org. Coat. **39**, 2000, s. 67.
- [74] Wang D., Bierwagen G.P.: Prog. Org. Coat. **64**, 2009, s. 327.
- [75] Wright J.D., Sommerdijk N.A.J.: Sol–Gel Materials Chemistry and Applications. CRC Press 2001. ISBN 9056993267.
- [76] Brinker C.J. et al.: J. Non-Cryst. Solids **147**, 1992, s. 424.
- [77] Chou T.P. et al.: J. Sol–Gel Sci. Technol. **26**, 2003, s. 321.

- [78] Conde A. et al.: J. Sol–Gel Sci. Technol. **37**, 2006, s. 79.
- [79] Bierwagen G.P., Tallman D.E.: Prog. Org. Coat. **41**, 2001, s. 201.
- [80] Yeh J.M. et al.: Surface and Coat. Technol. **201**, 2006, s. 1788.
- [81] Jang J., Kim E.K.: J. Appl. Polym. Sci **71**, 1999, s. 585.
- [82] Atik M. et al.: J. Sol–Gel Sci. Technol. **8**, 1997, s. 517.
- [83] Messaddeq S.H. et al.: J. Non-Cryst. Solids **247**, 1999, s. 164.
- [84] Jianguo L. et al.: Surf. Coat. Technol. **200**, 2006, s. 4967.
- [85] McCafferty E.: Corros. Sci. **29**, 1989, s. 391.
- [86] Parkhill R.L. et al.: Prog. Org. Coat. **41**, 2001, s. 261.
- [87] Sheffer M. et al.: Corros. Sci. **45**, 2003, s. 2839.
- [88] Ono S. et al.: J. Sol–Gel Sci. Technol. **29**, 2004, s. 147.
- [89] Sugama T.: J. Coat. Technol. Res. **2**, 2005, s. 649.
- [90] Zheludkevich M.L. et al.: J. Mater. Chem. Rev. **15**, 2005, s. 5099.
- [91] Osborne J.H. et al.: Prog. Org. Coat. **41**, 2001, s. 217.
- [92] Zheludkevich M.L. et al.: Surf. Coat. Technol. **200**, 2004, s. 4040.
- [93] Conde A. et al.: Prog. Org. Coat. **46**, 2003, s. 288.
- [94] Ooij W.J.V. et al.: Silicon Chem. **3**, 2006, s. 11.
- [95] Sayilkan H. et al.: Mater. Sci. **39**, 2003, s. 733.
- [96] Han Y.H. et al.: Surface & Coatings Technol. **202**, 2008, s. 1859.
- [97] Taylor A.: World Patent 0125343, 12.4.2001.
- [98] Schmidt H., Mennig M.: Wet Coating Technologies for Glass [online]. [cit. 2011-02-11].
URL: < <http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm> >.
- [99] Khramov A.N. et al.: Thin Solid Films **447 – 448**, 2004, s. 549.
- [100] Guglielmi M.: J. Sol–Gel Sci. Technol. **8**, 1997, s. 443.
- [101] Pilz M., Romich H.: J. Sol–Gel Sci. Technol. **8**, 1997, s. 1071.
- [102] Bescher E., Mackenzie J.D.: J. Sol–Gel Sci. Technol. **26**, 2003, s. 1223.
- [103] Gray J.E., Luan B.: J. Alloys Compd. **336**, 2002, s. 88.
- [104] Tan A.L.K. et al.: Surf. Coat. Technol. **198**, 2005, s. 478.
- [105] Khramov A.N. et al.: Thin Solid Films **514**, 2006, s. 174.
- [106] Houbertz R. et al.: Appl. Phys. Lett., **84**, 2004, s. 1105.
- [107] Sanchez C. et al.: J. Mater. Chem., **15**, 2005, s. 3559.
- [108] Skaarup S. et al.: Electrochim. Acta **43**, 1998, s. 1589.
- [109] Fujunami T. et al.: Electrochim. Acta **45**, 2000, s. 1181.
- [110] Popall M. et al.: Electrochimica Acta **46**, 2001, s. 1499.

- [111] Fröhlich L. et al.: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **726**, 2002, s. 349.
- [112] Streppel U. et al.: Opt. Mater. **21**, 2002, s. 475.
- [113] Sun H.B. et al.: Opt. Lett. **25**, 2000, s. 1110.
- [114] Maruo S. et al.: Opt. Lett. **22**, 1997, s. 132.
- [115] Kawata S. et al.: Nature **412**, 2001, s. 697.
- [116] Kuebler S.M. et al.: J. Photochem. Sci. Technol. **14**, 2001, s. 657.
- [117] Serbin J. et al.: Opt. Lett. **28**, 2003, s. 301.
- [118] Sun H.B. et al.: Appl. Phys. Lett. **79**, 200, s. 3173.
- [119] Houbertz R.: App. Surf. Sci. **247**, 2005, s. 504.
- [120] Mahltig B., Böttcher H.: Melliand Textilber. **83**, 2002, s. 251.
- [121] Samočisticí povrchy na principu TiO₂ fotokatalýzy. MM Průmyslové spektrum **2002**, č. 5, s. 24.
- [122] Mahltig B., Bottcher H.: J. Sol–Gel Sci. Tech. **27**, 2003, s. 43.
- [123] Makita K. et al.: J. Ceram. Soc. Jpn. **105**, 1997, s. 1093.
- [124] Hong B.S. et al.: Thin Solid Films **351**, 1999, s. 274.
- [125] Akamatsu Y. et al.: Thin Solid Films **389**, 2001, s. 138.
- [126] Jeong H.J. et al.: J. Colloid Interf. Sci. **235**, 2001, s. 130.
- [127] Nakjima A. et al.: Thin Solid Films **376**, 2000, s. 140.
- [128] Young S.K., Mauritz K.A.: J. Polym. Sci. **B39**, 2001, s. 1282.
- [129] Simchi A. et al.: Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, Medicine **7**, 2011, s. 22.
- [130] Novotný M., Matoušek J.: Ceramics – Silikáty **52**, 2008, s. 72.
- [131] Gernhard Ch.R. et al.: Tensile bond strength of two adhesive systems in combination with flowable composites. Int. Poster J. Dent. Oral. Med. **6**, 2004, č 4, Poster 249 [online]. [cit. 2010-09-03]. URL:
<http://ipj.quintessenz.de/index.php?content=issues&doc=poster&select=249>.
- [132] Sivakumar A., Valiathan A.: Dental Ceramics Ormocer Technol. **20**, 2006, s. 40.
- [133] Schizas Ch., Karalekas D.: J. Mech. Biomed. Mat. **4**, 2011, s. 99.
- [134] Hosseinalipour S.M. et al.: Progress Org. Coat. **67**, 2010, s. 371.
- [135] Sanchez C., Ribot F.: New J. Chem. **18**, 1994, s. 1007.
- [136] Schubert U. et al.: Chem. Mater. **7**, 1995, s. 2010.
- [137] Judenstein P., Sanchez C.: J. Mater. Chern. **6**, 1996, s. 511.
- [138] Mark J.E.: Hetero. Chem. Rev. **3**, 1996, s. 307.
- [139] Corriu R.J.P., Leclercq D.: Angew Chem. Int. Ed. Engl. **35**, 1996, s. 1420.
- [140] Ashby M.F., Bréchet Y.J.M.: Acta Mater. **51**, 2003, s. 5801.

- [141] Martínez-Urreaga J. et al.: Mater. Lett. **45**, 2000, s. 293.
- [142] Pérez-Bueno J.J. et al.: Microelectron. Eng. **51–52**, 2000, s. 667.
- [143] Pérez-Bueno J.J. et al.: Inorg. Mater. **36**, 2000, s. 1060.
- [144] Casalboni M. et al.: Appl. Phys. Lett. **75**, 1999, s. 2172.
- [145] Díaz-Flores L.L. et al.: J. Vac. Sci. Technol. **A18**, 2000, s. 1579.
- [146] Pérez-Bueno J.J. et al.: J. Phys. Chem. **B106**, 2002, s. 1550.
- [147] Wu S. et al.: Opt. Lett. **15**, 2000, s. 167.
- [148] Kron J. et al.: Thin Solid Films **392**, 2001, s. 236.
- [149] Cheng T. et al.: Textile Research J. **77**, 2007, s. 923.
- [150] Almaral-Sánchez J.L. et al.: J. Phys. Chem. Solids **66**, 2005, s. 1660.
- [151] Cui Y. et al.: Thin Solid Films **516**, 2008, s. 5488.
- [152] Kucharski S., Janik R.: Optical Materials **27**, 2005, s. 1637.
- [153] Boilot J.P. et al.: C. R. Chimie **13**, 2010, s. 186.
- [154] Lebeau B., Sanchez C.: Current Opinion Solid State Mat. Sci. **4**, 1999, s. 11.
- [155] Wang H. et al.: Polym. Degrad. Stab. **91**, 2006, s. 1455.
- [156] Yifei L. et al.: Physicochem. Eng. Aspects **328**, 2008, s. 67.
- [157] Diebold U.: Surface Science Reports, **48**, 2003, s. 53.
- [158] Yanhui A. et al.: Applied Surface Science **255**, 2008, s. 3137.
- [159] Fujishima A. et al.: TiO₂ fotokatalýza, základy a aplikace. 1.vyd. Praha, Silikátový svaz 2002, 127 s. ISBN 80-903113-3-4.
- [160] Karatas S. et al.: Prog. Org. Coat. **60**, 2007, s. 140.
- [161] Abušínov A.: Sklář keramik **52**, 2002, s. 7.
- [162] Sin J., Daoud W.: Nová tkanina se bude sama čistit [online]. [cit. 2010-09-22].
URL: <<http://www.novinky.cz/03/43/46.html>>.
- [163] Zíka J. a kol.: Analytická příručka, Díl II. 4. vyd. Praha, SNTL/ALFA 1988, s. 125-164.
- [164] Jonas J. a kol.: Organická chemie John McMurry. 1. vyd. Praha, VŠCHT 2007, s. 403-426. ISBN 978-80-7080-637-1.
- [165] Friedl Z.: NMR spektroskopie [online]. [cit. 2010-09-22]. URL:
<http://www.fch.vutbr.cz/ictep/studijni_materialy/ISA-NMR/NMR%20spektroskopie.pdf>.
- [166] Scanning electron microscope [online]. [cit. 2010-09-22].
URL: < http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope>.

- [167] Frank L., Král J.: Metody analýzy povrchů: iontové, sondové a speciální metody. Praha, Academia 2002, 489 s. ISBN 80-200-0594-3.
- [168] Müllerová K.: Studium optických vlastností tenkých vrstev připravených metodou sol-gel. [Diplomová práce]. Liberec, Technická univerzita v Liberci 2010.
- [169] Exnar P., Zajícová V., Müllerová K.: Příprava a vlastnosti tenkých hybridních nanokompozitních vrstev na různých substrátech [grant MŠMT SGS 5829]. Liberec, Technická univerzita v Liberci 2010.
- [170] Vojuckij S.S.: Kurs koloidní chemie. Praha, SNTL 1984, s. 64-89.
- [171] Autosorb iQ and AsiQwin, operating manual, version 1.02, s. 319-344. [CD-ROM]. Quantachrome Instruments 2009.
- [172] Horáková M.: Depozice speciálních funkčních vrstev a jejich testování. [Disertační práce]. Liberec, Technická univerzita v Liberci 2009.
- [173] Cerman J.: Výzkum aplikace tvrdých vrstev na měkkých substrátech a hodnocení jejich užitných vlastností. [Disertační práce]. Liberec, Technická univerzita v Liberci 2009.
- [174] Katalog chemikálií Sigma Aldrich. [online]. [cit. 2008-10-10].
URL: <<http://www.sigmaaldrich.com/sigma-aldrich/home.html>>.
- [175] Medda S.K. et al.: J. Non-Crystalline Solids **318**, 2003, s. 149.
- [176] Rosero-Navarro N.C. et al.: Surf. Coat. Technol. **203**, 2009, s. 1897.
- [177] Buša D.: Využití sol-gel techniky při barvení substrátu z polypropylenových vláken. [Diplomová práce]. Liberec, Technická univerzita v Liberci 2010.
- [178] Zajícová V., Exnar P., Wiener J., Buša D.: Microencapsulation of organic dyes into the hybrid layers prepared by sol-gel method. In: Proceedings of 17th International conference STRUTEX. Liberec, Technická univerzita v Liberci 2010, s. 97-98. ISBN 9-788073-726645.
- [179] Dokumentace ke vzorkům. Precheza Přerov 2009.
- [180] Pešková M.: Využití hybridních vrstev pro fixaci nanočástic TiO₂. [Diplomová práce]. Liberec, Technická univerzita v Liberci 2009.
- [181] Pergl V.: Až čtvrt miliónu pacientů ročně se v nemocnici nakazí infekcí. ČTK, magazín deníku Právo & Seznam.cz [online]. [cit. 2011-01-02].
URL: <<http://www.novinky.cz/domaci/219265-az-ctvrt-milionu-pacientu-rocne-se-v-nemocnici-nakazi-infekci.html>>.
- [182] Polívková S., Blechová Z.: Zdravotnické noviny **2010**, č. 34, příloha Lékařské listy č. 27.

[183] Růst bakteriální populace [online]. [cit. 2011-02-02]. URL:
<http://cs.wikipedia.org/wiki/R%C5%AFst_bakteri%C3%A1ln%C3%AD_populace>.

9 PUBLIKAČNÍ ČINNOST

9.1 Publikace v impaktovaných odborných časopisech

- [1] Zajícová V., Müllerová J., Exnar P.: *Preparation of Inorganic-Organic Hybrid Coatings on the Basis of TMSPM*. Thin Solid Films ISSN: 0040-6090, [submitted].

Impact factor : 1,727

- [2] Zajícová V., Exnar P., Staňová I.: *Properties of Hybrid Coatings based on TMSPM in Combination with TEOS*. Ceramics – Silikáty ISSN 0862-5468 (Print), ISSN 1804-5847 [online], [submitted].

Impact factor : 0,649

9.2 Ostatní publikace

- [1] Zajícová V., Exnar P.: *Layers of inorganic-organic materials prepared by sol-gel method*. In: Proceedings of 8th International Conference „Preparation of Ceramic Materials“, B. Plešingerová a kol. (Eds.), Herľany, Slovakia, June 9.-11. 2009. Košice, Hutnická fakulta TU v Košiciach 2009, s. 78-82. ISBN 978-80-553-0208-9.
- [2] Horská I., Zajícová V., Exnar P.: *Layers of inorganic-organic materials prepared by sol-gel method*. In: New Frontiers in Macromolecular Science, 73RD Prague Meeting on Macromolecules, Praha, July 5.-9. 2009. Praha, Institute of Macromolecular Chemistry AS CR 2009, s. 86. ISBN 978-80-85009-59-0.
- [3] Zajícová V., Exnar P., Wiener J., Buša D.: *Microencapsulation of organic dyes into the hybrid layers prepared by sol-gel method*. In: Proceedings of 17th International Conference STRUTEX, Liberec, November 18 - 19, 2010. Liberec, Technická univerzita v Liberci 2010, s. 97-98. Celý text na příloženém CD. ISBN 9-788073-726645.

- [4] Chládová A., Wiener J., Luthuli J. M., Zajícová V.: *Dyeing of glass fibers by the sol-gel method*. In: Proceedings of 17th International Conference STRUTEX, Liberec, November 18 - 19, 2010. Liberec, Technická univerzita v Liberci 2010, s. 91-92. Celý text na přiloženém CD. ISBN 9-788073-726645.
- [5] Chládová A., Wiener J., Štibralová J., Zajícová V.: *Sol-gel treatment of optical fibers*. In: Proceedings of TEXSCI (7th International Conference Textile Science), Liberec, September 6 - 8, 2010. Liberec, Technická univerzita v Liberci 2010, celý text na přiloženém CD. ISBN 978-80-7372-638-6.
- [5a] Chládová A., Wiener J., Štibralová J., Zajícová V.: *Sol-gel treatment of optical fibers*. World J. Engineering 7, Supplement 2010, s. P109. ISSN: 1708-5284.
- [6] Chládová A., Wiener J., Seleti J. R., Zajícová V.: *Change of textile wettability by TiO₂ particles*. In: Proceedings of TEXSCI, (7th International Conference Textile Science), Liberec, September 6 - 8, 2010. Liberec, Technická univerzita v Liberci 2010, celý text na přiloženém CD. ISBN 978-80-7372-638-6.
- [6a] Chládová A., Wiener J., Seleti R.J., Zajícová V.: *Change of textile wettability by TiO₂ particles*. World J. Engineering 7, Supplement 2010, s. P108. ISSN: 1708-5284.

9.3 Prezentace na konferencích

- [1] Zajícová V., Horská I.: *The presentation of laboratory for evaluation of antibacterial properties of materials*. 15th International Conference STRUTEX, Liberec, December 2008, **[poster]**.
- [2] Zajícová V., Exnar P.: *Vrstvy z anorganicko-organických materiálů připravované metodou sol-gel*. 8th International Conference „Preparation of Ceramic Materials“, Herľany, Slovakia, June 9.-11. 2009, **[přednáška]**.
- [3] Horská I., Zajícová V., Exnar P.: *Layers of inorganic-organic materials prepared by sol-gel method*. New Frontiers in Macromolecular Science, 73RD Prague Meeting on Macromolecules, Praha, July 5.-9. 2009, **[poster]**.

- [4] Zajícová V., Exnar P., Wiener J., Buša D.: *Microencapsulation of organic dyes into the hybrid layers prepared by sol-gel method*. 17th International Conference STRUTEX, Liberec, November 2010, [**poster**].
- [5] Zajícová V., Exnar P.: *Příprava a vlastnosti tenkých hybridních nanokompozitních vrstev na různých substrátech*. První konference vědecké, výzkumné a tvůrčí činnosti, Fakulta přírodovědně - humanitní a pedagogická TUL, Liberec, 23.2. 2011, [**přednáška**].

9.4 Patenty

Šlamborová I., Zajícová V., Exnar P.: *Antibakteriální vrstva působící zejména proti bakteriálnímu kmeni MRSA a dalším patogenním bakteriím*.
[**Patentová přihláška v jednání**].

10 GRANTY

Aktivní účast v grantech:

[1] Grant FT-TA5/007 **Pokročilý výzkum nanomateriálů pro textil.**

Doba řešení: 3/2008 - 11/2010

Příjemce: České technologické centrum pro anorganické pigmenty, a.s., Přerov.

Odpovědný řešitel: Ing. Antonín Mlčoch.

Spolupříjemce: INOTEX, spol. s r.o., Dvůr Králové n.L.

Odpovědný řešitel: Ing. Lenka Martínková.

Spolupříjemce: Technická univerzita v Liberci, Fakulta textilní.

Odpovědný řešitel: Doc. Ing. Jakub Wiener, PhD.

Spoluřešitelé: Doc. Ing. Petr Exnar, CSc., Mgr. Veronika Zajícová.

[2] Grant SGS č. 5829 (MŠMT) ČR. **Příprava a vlastnosti tenkých hybridních nanokompozitních vrstev na různých substrátech.**

Doba řešení: 2/2010 - 11/2010

Příjemce: Technická univerzita v Liberci, Fakulta přírodovědně - humanitní a pedagogická.

Odpovědný řešitel: Doc. Ing. Petr Exnar, CSc.

Spoluřešitelé: Mgr. Veronika Zajícová, Kateřina Müllerová.

[3] Grant SGS č. 5843 (MŠMT) ČR. **Chemické modifikace povrchů různých substrátů pro nanotechnologické aplikace.**

Doba řešení: 2/2011 - 11/2011

Příjemce: Technická univerzita v Liberci, Fakulta přírodovědně - humanitní a pedagogická.

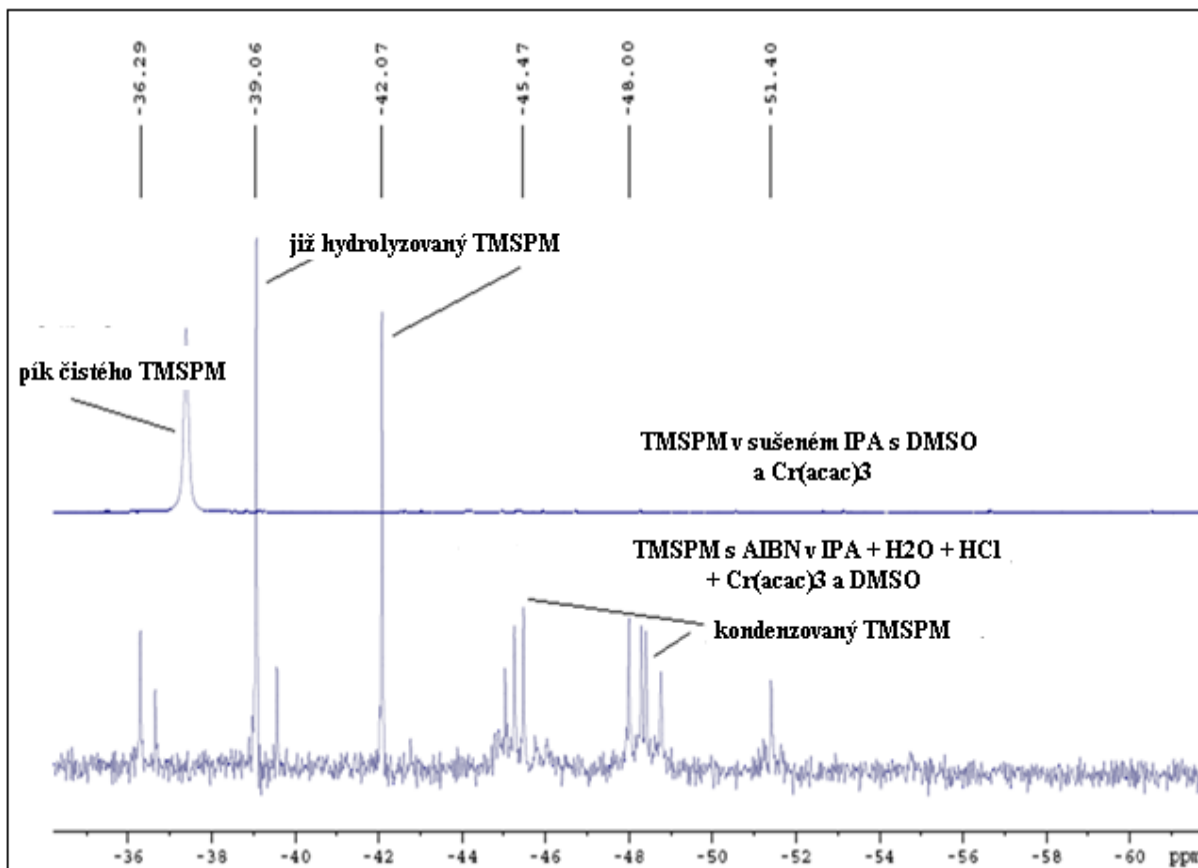
Odpovědný řešitel: Doc. Ing. Petr Exnar, CSc.

Spoluřešitelé: Mgr. Irena Šlamborová Ph.D., Mgr. Jana Koňariková,

Mgr. Veronika Zajícová.

11 PŘÍLOHY

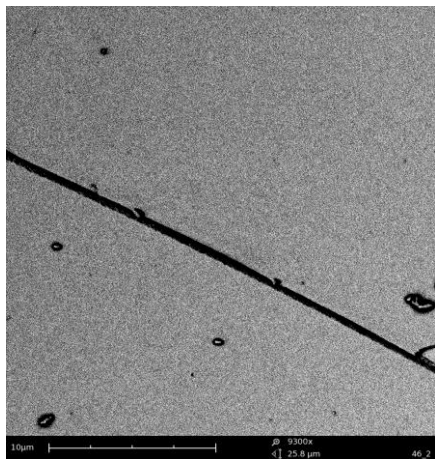
Příloha 11.1: Nukleární magnetická rezonance NMR



²⁹Si-NMR spektrum solu na bázi TMSPM předpolymerizovaného v přítomnosti katalyzátoru radikálové polymerizace AIBN, 30 minut při 80 °C
Brand NMR 300 MHz, Bruker Advance, ENSCM Montpellier.

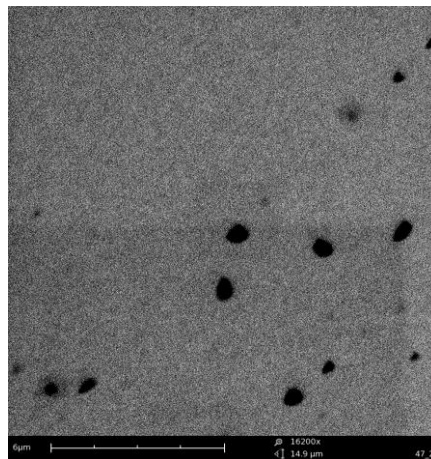
Příloha 11.2: *Rastrovací elektronová mikroskopie SEM*

SEM snímky hybridních vrstev připravených kombinací prekurzorů TMSPM a TEOS nanesených na podložní skla a tepelně zpracovaných při 150 °C/ 3 h.



AC46+BPO (50 % TMSPM a 50 % TEOS)

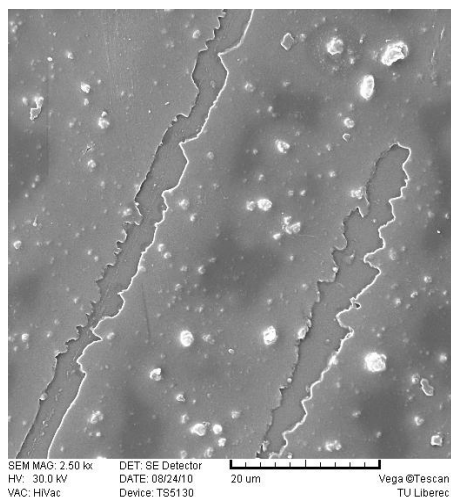
SEM Phenom.



AC47+BPO (25 % TMSPM a 75 % TEOS)

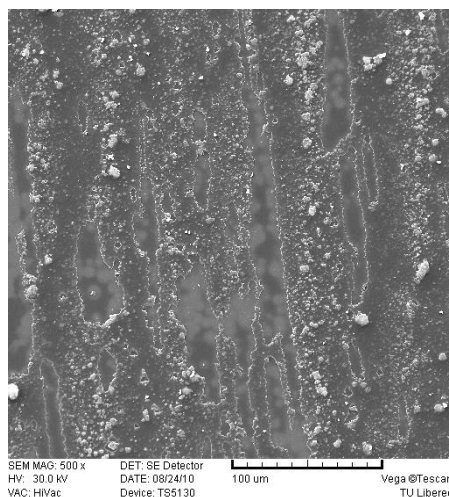
SEM Phenom.

SEM snímky nanokompozitních hybridních vrstev připravených z TMSPM s různým obsahem nanočástic TiO₂ v hybridní matrici. Vrstvy s obsahem 10 a 20 obj. % nanočástic byly podrobeny testu oděruvzdornosti. Ve vrstvě s obsahem 40 obj. % nanočástic v hybridní matrici byla lokálně pozorována místa se špatnou adhezí k povrchu substrátu.



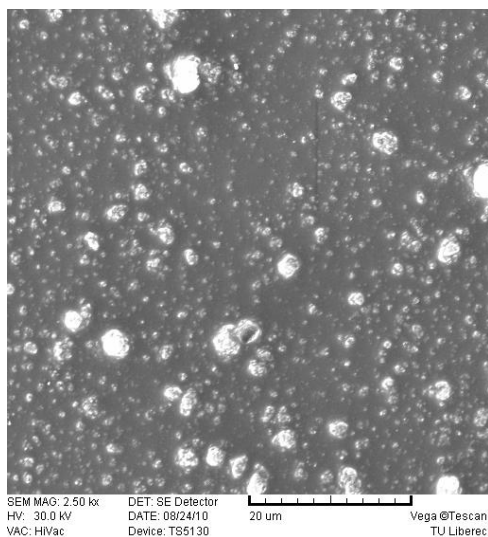
AC44+BPO + 10 obj. % TiO₂

SEM Vega.



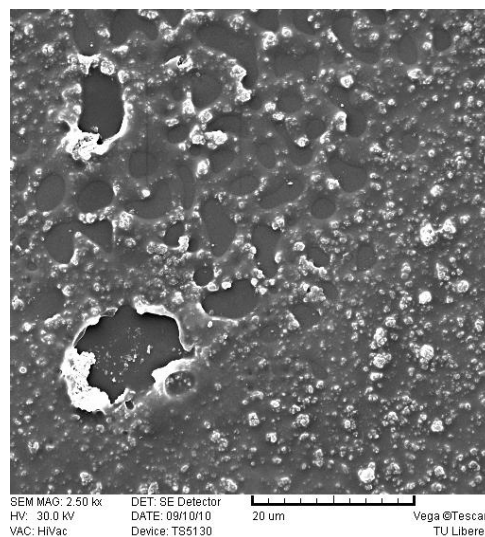
AC44+BPO + 20 obj. % TiO₂

SEM Vega.



AC44+BPO + 30 obj. % TiO₂

SEM Vega.



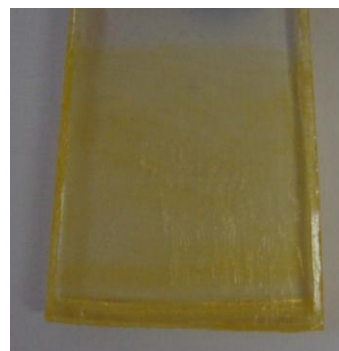
AC44+BPO + 40 obj. % TiO₂

SEM Vega.

Příloha 11.3: Barevné nanokompozitní hybridní vrstvy



(a)



(b)

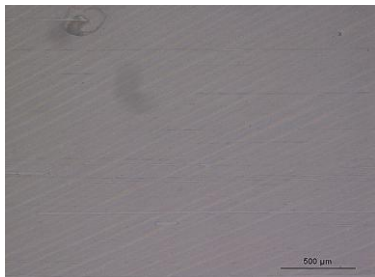
Hybridní vrstva připravená ze solu AC44+BPO obsahujícího barvivo Astrazon žlut' 5GL nanosená na podložním skle (a) a polykarbonátu (b) metodou dip-coating (rychlost tahu 15 cm.min⁻¹).

Fotoaparát Olympus C-60.

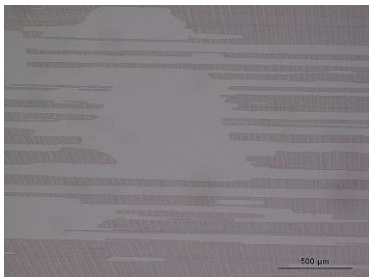
Příloha 11.4: Testy oděruvzdornosti nanokompozitních hybridních vrstev

Vzorek vrstvy AC44+BPO + 10 % TiO₂

(100 % TMSPM s BPO a 10 obj. % TiO₂ Degussa P25, vrstva zpracována 150 °C/ 3 h)



100 cyklů



300 cyklů



600 cyklů

Optický mikroskop Nikon EIPHOT 200.

Vzorek vrstvy AC44+BPO + 20 % TiO₂

(100 % TMSPM s BPO a 20 obj. % TiO₂ Degussa P25, vrstva zpracována 150 °C/ 3 h)



100 cyklů



300 cyklů

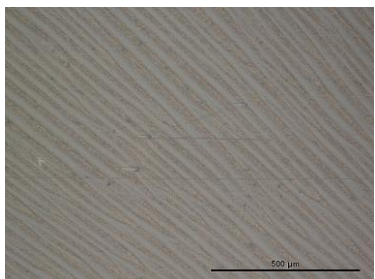


600 cyklů

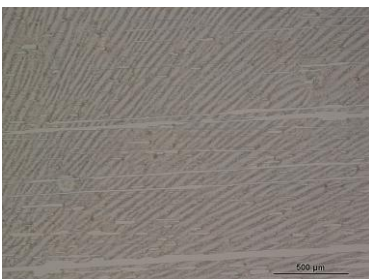
Optický mikroskop Nikon EIPHOT 200.

Vzorek vrstvy AC44+BPO + 30 % TiO₂

(100 % TMSPM s BPO a 30 obj. % TiO₂ Degussa P25, vrstva zpracována 150 °C/ 3 h)



100 cyklů



300 cyklů



600 cyklů

Optický mikroskop Nikon EIPHOT 200.

Příloha 11.5: Antibakteriální účinky nanokompozitních vrstev s TiO_2

Tabulka 11.5.1: Charakteristika testovaných sérií vzorků (vzorky na skle, mimo konkrétního vzorku na PMMA).

Označení vzorků	Charakteristika vzorků
AC44	100 % TMSPM
AC44+TiO₂	100 % TMSPM a 40 obj. % TiO ₂ (Degussa P25)
AC44+BPO	100 % TMSPM s BPO
AC44+BPO+TiO₂	100 % TMSPM s BPO a 40 obj. % TiO ₂ (Degussa P25)
PMMA AC44+BPO+TiO₂	100 % TMSPM s BPO a 40 obj. % TiO ₂ (Degussa P25) vrstva na tvrzeném polymethylmethakrylátu
Precheza A	100 % TMSPM s BPO a 40 obj. % TiO ₂
Precheza B	100 % TMSPM s BPO a 40 obj. % TiO ₂
Precheza C	100 % TMSPM s BPO a 40 obj. % TiO ₂
Precheza D	100 % TMSPM s BPO a 40 obj. % TiO ₂
Připravené vrstvy byly tepelně zpracovány při 150 °C/ 3 h, pouze pokud byly na PMMA substrátech při 100 °C/ 3 h.	

Tabulky 11.5.2: Inhibice E. Coli, St. Aureus a MRSA na vrstvách nanesených na substrátech podložní sklo nebo tvrzený PMMA.

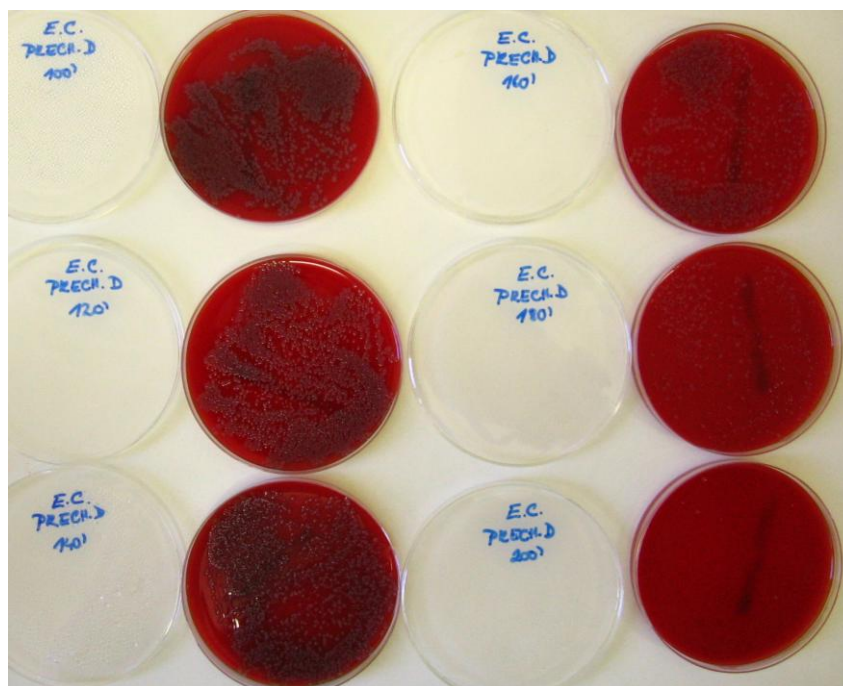
Doba odběru bakteriální suspenze (min)	Čisté podložní sklo standard (počet kolonií)			Čistý tvrzený PMMA standard (počet kolonií)			Precheza A (počet kolonií)		
	E.Coli	St.A.	MRSA	E.Coli	St.A.	MRSA	E.Coli	St.A.	MRSA
100	Kv	16	5	Kv	Kv	85	Kv	18	0
120	Kv	16	2	Kv	Kv	28	Kv	16	0
140	Kv	11	0	Kv	Kv	15	Kv	17	0
160	Kv	20	0	Kv	Kv	9	Kv	10	0
180	Kv	11	0	Kv	PI	0	Kv	6	0
200	PI	0	0	PI	cca100	0	PI	6	0
Počáteční koncentrace bakteriální suspenze všech testovaných bakterií byla 10^5 , použité záření UV-A (315-400 nm) Kv = Kompaktní výsev PI = Počátek inhibice (úbytku) bakteriálního kmene									

Doba odběru bakteriální suspenze (min)	Precheza B (počet kolonií)			Precheza C (počet kolonií)			Precheza D (počet kolonií)		
	E.Coli	St.A.	MRSA	E.Coli	St.A.	MRSA	E.Coli	St.A.	MRSA
100	Kv	21	2	Kv	27	2	Kv	26	0
120	Kv	14	0	Kv	16	0	Kv	13	0
140	Kv	13	0	Kv	8	0	Kv	4	0
160	Kv	3	0	Kv	12	0	PI	1	0
180	Kv	1	0	Kv	5	0	cca100	0	0
200	PI	0	0	PI	0	0	5	0	0
<p>Počáteční koncentrace bakteriální suspenze všech testovaných bakterií byla 10^5, použité záření UV-A (315-400 nm)</p> <p>Kv = Kompaktní výsev</p> <p>PI = Počátek inhibice (úbytku) bakteriálního kmene</p>									

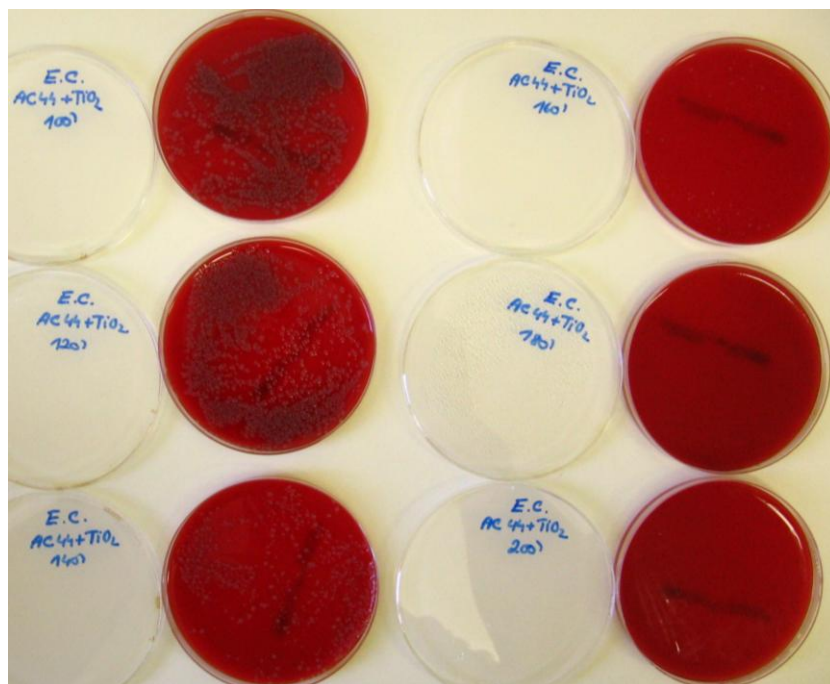
Doba odběru bakteriální suspenze (min)	Vzorek AC44 (počet kolonií)			Vzorek AC44+TiO ₂ Degussa P25 (počet kolonií)		
	E.Coli	St.A.	MRSA	E.Coli	St.A.	MRSA
100	Kv	21	0	Kv	15	1
120	Kv	14	0	Kv	1	1
140	Kv	15	0	PI	0	0
160	Kv	16	0	16	0	0
180	Kv	15	0	0	0	0
200	Kv	7	0	0	0	0
<p>Počáteční koncentrace bakteriální suspenze všech testovaných bakterií byla 10^5, použité záření UV-A (315-400 nm)</p> <p>Kv = Kompaktní výsev</p> <p>PI = Počátek inhibice (úbytku) bakteriálního kmene</p>						

Doba odběru bakteriální suspense (min)	Vzorek AC44+BPO (počet kolonií)			Vzorek AC44+BPO+TiO ₂ Degussa P25 (počet kolonií)			Vzorek tvrzený PMMA AC44+BPO+TiO ₂ Degussa P25 (počet kolonií)		
	E.Coli	St.A.	MRSA	E.Coli	St.A.	MRSA	E.Coli	St.A.	MRSA
100	Kv	19	2	Kv	19	0	Kv	24	0
120	Kv	13	0	Kv	2	0	Kv	19	0
140	Kv	12	0	PI	0	0	Kv	14	0
160	Kv	15	0	15	0	0	Kv	9	0
180	Kv	12	0	0	0	0	Kv	0	0
200	Kv	10	0	0	0	0	PI	0	0
<p>Počáteční koncentrace bakteriální suspence všech testovaných bakterií byla 10⁵, použité záření UV-A (315-400 nm)</p> <p>Kv = Kompaktní výsev</p> <p>PI = Počátek inhibice (úbytku) bakteriálního kmene</p>									

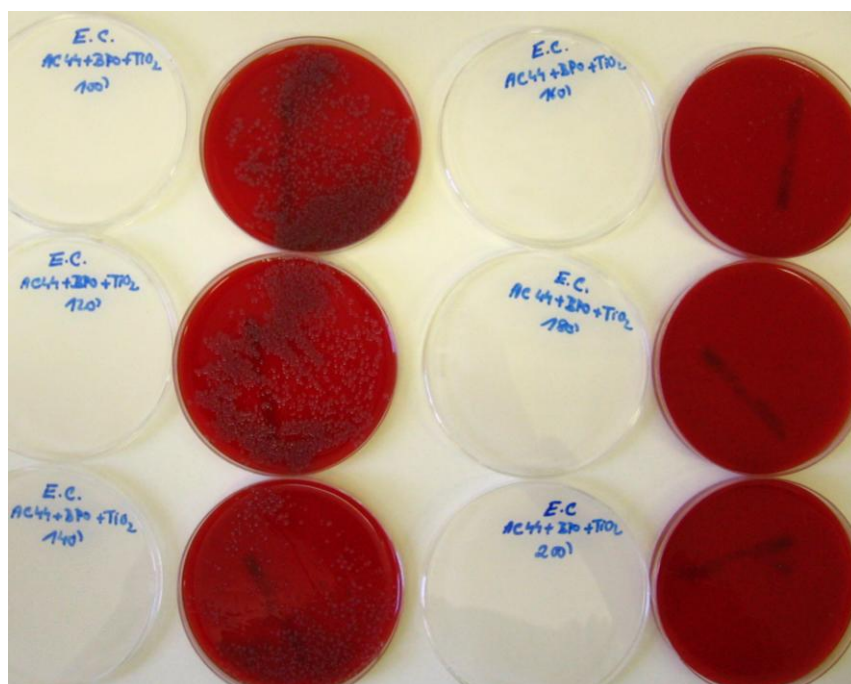
Příloha 11.5.3: Obrázky inhibice bakteriálního kmene *Escherichia Coli*



Inhibice E. Coli na nanokompozitní vrstvě připravené ze solu AC44+BPO obsahující nanočástice TiO₂ Precheza D. Fotoaparát FINEPIX HS 10.



Inhibice E. Coli na nanokompozitní vrstvě připravené ze solu AC44 (bez BPO) obsahující nanočástice TiO_2 Degussa P25. Fotoaparát FINEPIX HS 10.



*Inhibice E. Coli na nanokompozitní vrstvě připravené ze solu AC44+BPO obsahující nanočástice TiO_2 Degussa P25.
Fotoaparát FINEPIX HS 10.*

Příloha 11.5.4: Výsledky testů bakteriálního kmene MRSA

Tabulka 11.5.4.1: Počet kolonií bakteriálního kmene MRSA na substrátech podložní sklo a tvrzený PMMA (první testy červen 2010).

Doba odběru (min) bakteriální suspenze	Podložní sklo vzorek AC44+BPO+TiO ₂ Degussa P25 (počet kolonií)	PMMA vzorek AC44+BPO+TiO ₂ Degussa P25 (počet kolonií)
30	43	cca120
60	1	31
90	0	17
120	0	0
Počáteční koncentrace bakteriální suspenze všech testovaných bakterií byla 10 ⁵ , použité záření UV-A (315-400 nm)		

Tabulka 11.5.4.2: Inhibice bakteriálního kmene MRSA na substrátech čisté podložní sklo a čistý PMMA.

Doba odběru (min) bakteriální suspenze	Čisté podložní sklo standard (počet kolonií)	Čistý tvrzený PMMA standard (počet kolonií)
15	Kv	Kv
20	Kv	Kv
25	Kv	Kv
30	Kv	Kv
35	Kv	Kv
40	Kv	Kv
45	Kv	Kv
50	Kv	Kv
55	PI	Kv
60	cca100	Kv
Počáteční koncentrace bakteriální suspenze všech testovaných bakterií byla 10 ⁵ , použité záření UV-A (315-400 nm)		
Kv = Kompaktní výsev		
PI = Počátek inhibice (úbytku) bakteriálního kmene		

Tabulky 11.5.4.3: Inhibice bakteriálního kmene MRSA na různých vrstvách nanesených na substrátech podložní sklo a tvrzený PMMA.

Doba odběru (min) bakteriální suspenze	Precheza A (počet kolonií)	Precheza B (počet kolonií)	Precheza C (počet kolonií)	Precheza D (počet kolonií)
15	Kv	Kv	Kv	Kv
20	Kv	Kv	Kv	Kv
25	Kv	Kv	Kv	Kv
30	PI	Kv	PI	PI
35	cca130	PI	cca100	cca150
40	cca100	80	34	65
45	21	24	7	9
50	13	1	2	1
55	0	1	0	0
60	0	0	0	0
<p>Počáteční koncentrace bakteriální suspenze všech testovaných bakterií byla 10^5, použité záření UV-A (315-400 nm)</p> <p>Kv = Kompaktní výsev, PI = Počátek inhibice (úbytku) bakteriálního kmene</p>				

Doba odběru (min) bakteriální suspenze	Vzorek AC44+TiO ₂ Degussa P25 (počet kolonií)	Vzorek AC44+BPO+TiO ₂ Degussa P25 (počet kolonií)	Vzorek PMMA AC44+BPO+TiO ₂ Degussa P25 (počet kolonií)
15	Kv	Kv	Kv
20	Kv	Kv	Kv
25	Kv	PI	Kv
30	PI	cca300	Kv
35	cca145	cca105	Kv
40	60	24	Kv
45	1	0	PI
50	1	0	cca123
55	0	0	cca100
60	0	0	38
<p>Počáteční koncentrace bakteriální suspenze všech testovaných bakterií byla 10^5, použité záření UV-A (315-400 nm)</p> <p>Kv = kompaktní výsev, PI = počátek inhibice (úbytku) bakteriálního kmene</p>			

12 PŘÍLOHY POUZE NA CD

Příloha 12.1: Přepočet složení solu AC45+BPO

Příloha 12.2: Přepočet složení solu AC46+BPO

Příloha 12.3: Přepočet složení solu AC47+BPO

Příloha 12.4: Přepočet složení solu AC48+BPO

Příloha 12.5: Přepočet složení solu AC50+BPO

Příloha 12.6: Přepočet složení solu AC 51+BPO

Příloha 12.7: Snímky kompaktního výsevu bakteriálního kmene MRSA
na čistém PMMA substrátu

Příloha 12.8: Snímky inhibice bakteriálního kmene MRSA

Příloha 12.1: Příprava solu

Sol AC45+BPO						
Chemikálie	Objem [ml]	Hmotnost [g]	Sušina [g]	Počet [mol]	Voda [mol]	Kyselina [mol]
TEOS	0,85	0,793	0,229	0,0038		
TMSPM	2,7	2,822	2,036	0,0114		
IPA	48,35	37,955		0,6316	0	
HCl (2 mol.dm ⁻³)	0,2	0,207			0,0107	0,00040
Deionizovaná voda	0,4	0,400			0,0222	
Radikálový katalyzátor (BPO)		0,100				
Součet	52,5	42,176	2,265	0,6468	0,0329	0,00040
Charakteristika výsledného solu						
g sušiny/ 100 g roztoku	5,37					
g sušiny/ 100 ml roztoku	4,31					
Molární poměr kyselina/ SiO ₂	0,026					
k =	2,166					

Příloha 12.2: Příprava solu

Sol AC46+BPO						
Chemikálie	Objem [ml]	Hmotnost [g]	Sušina [g]	Počet [mol]	Voda [mol]	Kyselina [mol]
TEOS	2,1	1,959	0,565	0,00940		
TMSPM	2,25	2,351	1,697	0,00947		
IPA	47,4	37,209		0,6192	0	
HCl (2 mol.dm ⁻³)	0,2	0,207			0,0107	0,00040
Deionizovaná voda	0,55	0,550			0,0305	
Radikálový katalyzátor (BPO)		0,100				
Součet	52,5	42,276	2,262	0,6381	0,0412	0,00040
Charakteristika výsledného solu						
g sušiny/ 100 g roztoku	5,35					
g sušiny/ 100 ml roztoku	4,31					
Molární poměr kyselina/ SiO ₂	0,021					
k =	2,182					

Příloha 12.3: Příprava solu

Sol AC47+BPO						
Chemikálie	Objem [ml]	Hmotnost [g]	Sušina [g]	Počet [mol]	Voda [mol]	Kyselina [mol]
TEOS	4,2	3,919	1,130	0,0188		
TMSPM	1,5	1,568	1,132	0,0063		
IPA	45,8	35,953		0,5983	0	
HCl (2 mol.dm ⁻³)	0,2	0,207			0,0107	0,00040
Deionizovaná voda	0,8	0,800			0,0444	
Radikálový katalyzátor (BPO)		0,100				
Součet	52,5	42,446	2,262	0,6234	0,0551	0,00040
Charakteristika výsledného solu						
g sušiny/ 100 g roztoku	5,33					
g sušiny/ 100 ml roztoku	4,31					
Molární poměr kyselina/ SiO ₂	0,016					
k =	2,192					

Příloha 12.4: Příprava solu

Sol AC48+BPO						
Chemikálie	Objem [ml]	Hmotnost [g]	Sušina [g]	Počet [mol]	Voda [mol]	Kyselina [mol]
TEOS	8,5	7,931	2,287	0,0381		
TMSPM	0	0	0	0		
IPA	42,5	33,363		0,5552	0	
HCl (2 mol.dm ⁻³)	0,2	0,207			0,0107	0,00040
Deionizovaná voda	1,3	1,300			0,0722	
Radikálový katalyzátor (BPO)		0,100				
Součet	52,5	42,800	2,287	0,5933	0,0828	0,00040
Charakteristika výsledného solu						
g sušiny/ 100 g roztoku	5,34					
g sušiny/ 100 ml roztoku	4,36					
Molární poměr kyselina/ SiO ₂	0,011					
k =	2,176					

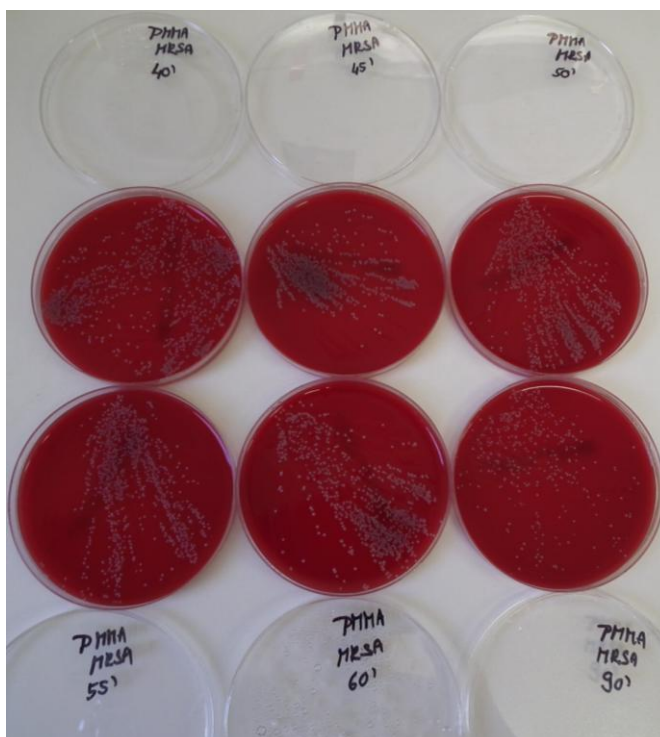
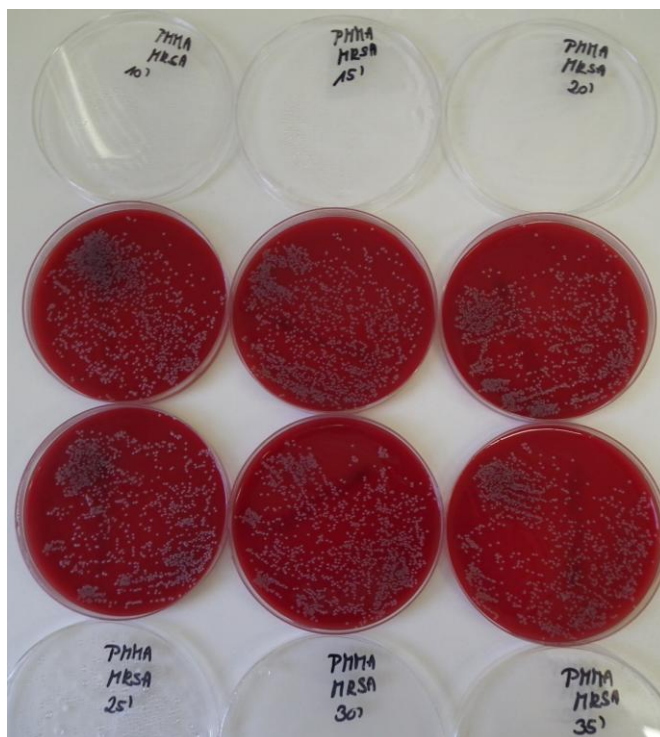
Příloha 12.5: Příprava solu

Sol AC50+BPO						
Chemikálie	Objem [ml]	Hmotnost [g]	Sušina [g]	Počet [mol]	Voda [mol]	Kyselina [mol]
TMSPM	3,0	3,135	2,263	0,0126		
IPA	49,0	38,465		0,6401	0	
H ₃ PO ₄ (2 mol.dm ⁻³)	0,2	0,207			0,0100	0,00040
Deionizovaná voda	0,3	0,300			0,0167	
Radikálový katalyzátor (BPO)		0,100				
Součet	52,5	42,120	2,263	0,6527	0,0267	0,00040
Charakteristika výsledného solu						
g sušiny/ 100 g roztoku	5,37					
g sušiny/ 100 ml roztoku	4,31					
Molární poměr kyselina/ SiO ₂	0,032					
k =	2,113					

Příloha 12.6: Příprava solu

Sol AC51+BPO						
Chemikálie	Objem [ml]	Hmotnost [g]	Sušina [g]	Počet [mol]	Voda [mol]	Kyselina [mol]
TMSPM	3,0	3,135	2,263	0,0126		
IPA	48,96	38,434		0,6396	0	
CH ₃ COOH (2 mol.dm ⁻³)	0,4	0,406			0,0198	0,00080
Deionizovaná voda	0,14	0,140			0,0078	
Radikálový katalyzátor (BPO)		0,100				
Součet	52,5	42,115	2,263	0,6522	0,0276	0,00080
Charakteristika výsledného solu						
g sušiny/ 100 g roztoku	5,37					
g sušiny/ 100 ml roztoku	4,31					
Molární poměr kyselina/ SiO ₂	0,064					
k =	2,187					

Příloha 12.7: Kompaktní výsev bakteriálního kmene MRSA

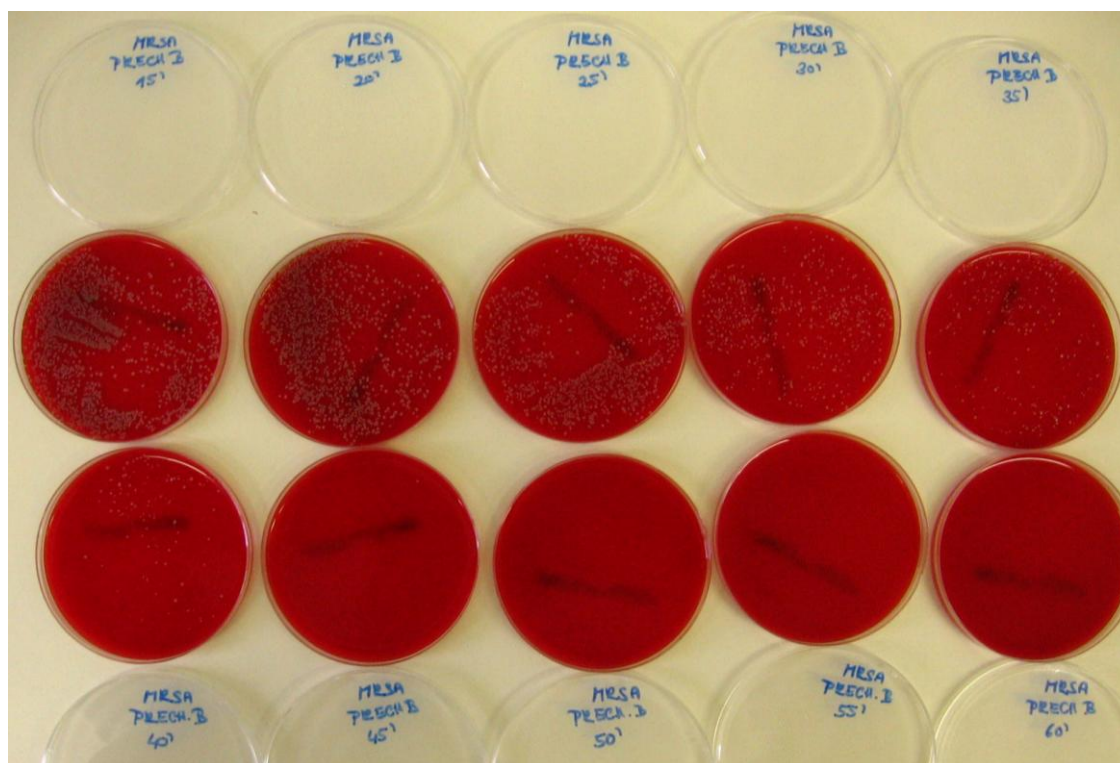
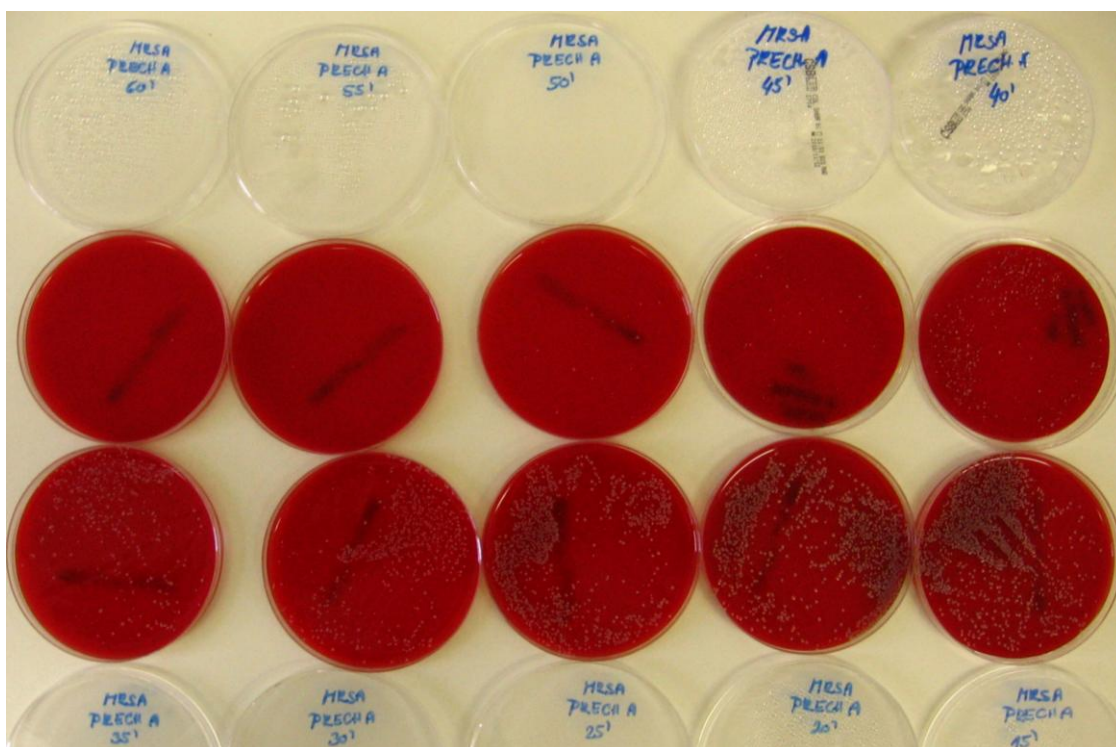


Bakteriální kmen MRSA na vysterilizovaném PMMA substrátu bez vrstvy.

Počátek inhibice na 90. minutě (ozařování UV-A, 315-400 nm).

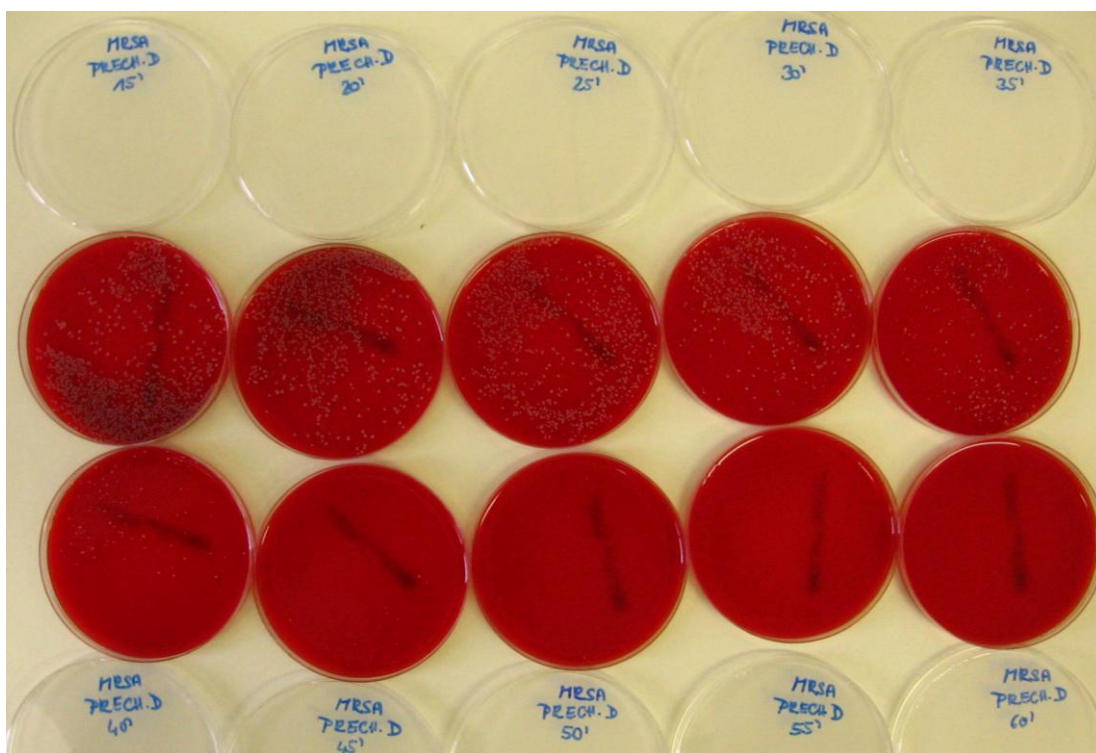
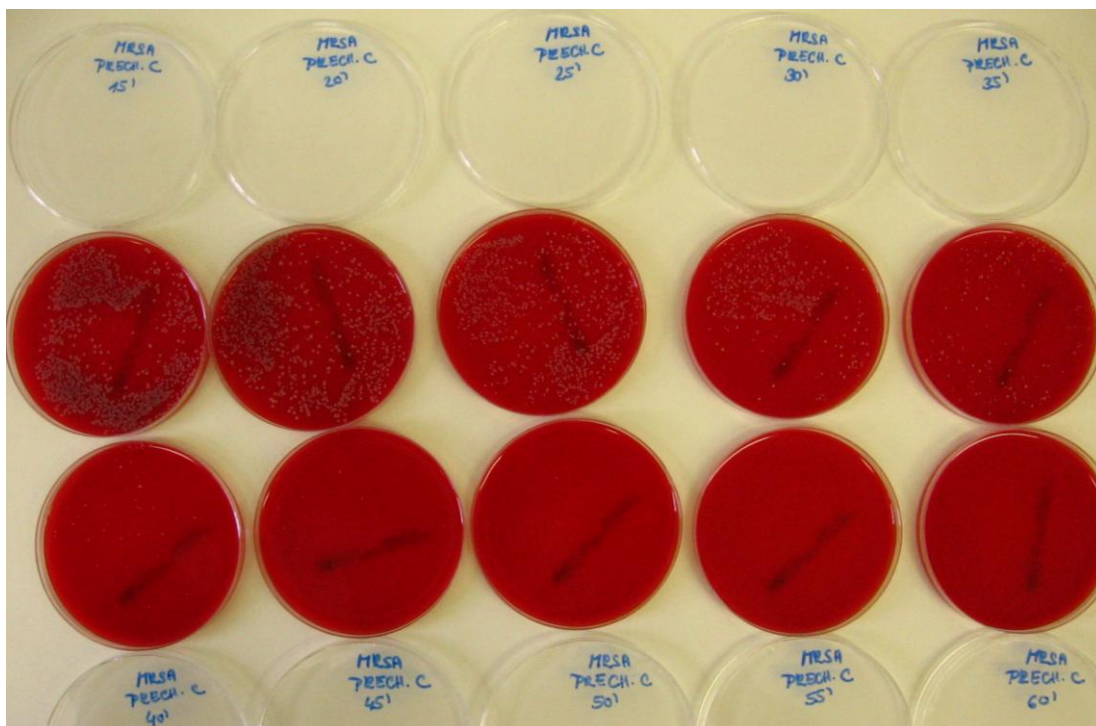
Fotoaparát FINEPIX HS 10.

Příloha 12.8: *Inhibice bakteriálního kmene MRSA*



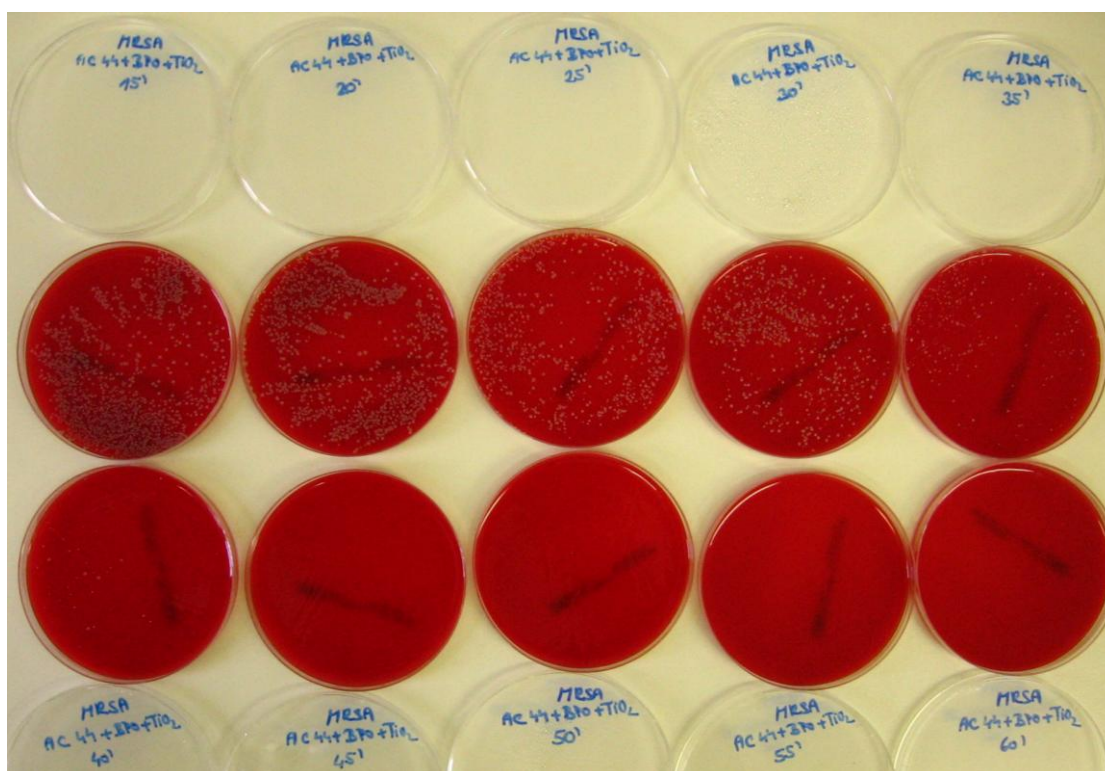
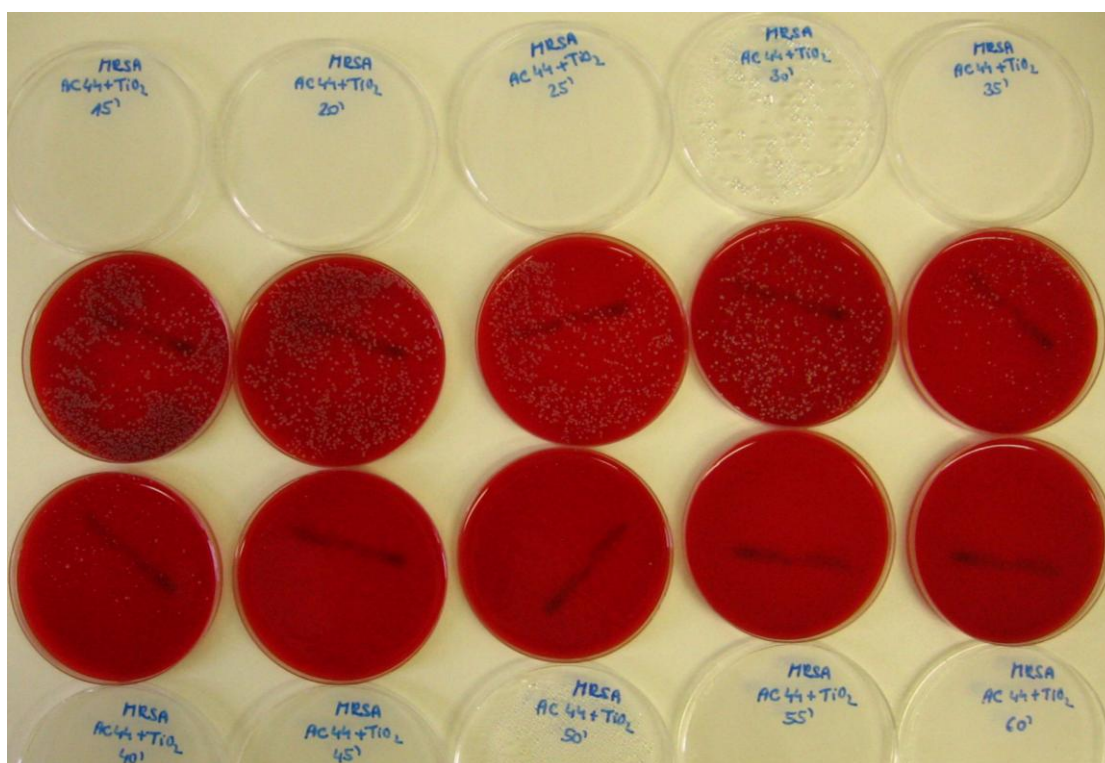
Inhibice bakteriálního kmene MRSA na nanokompozitních vrstvách AC44+BPO obsahujících nanočástice TiO₂ Precheza A a B nanesených na substrátu podložní sklo (výsledky inhibice - počty kolonií viz tabulka 11.5.4.3).

Fotoaparát FINEPIX HS 10.



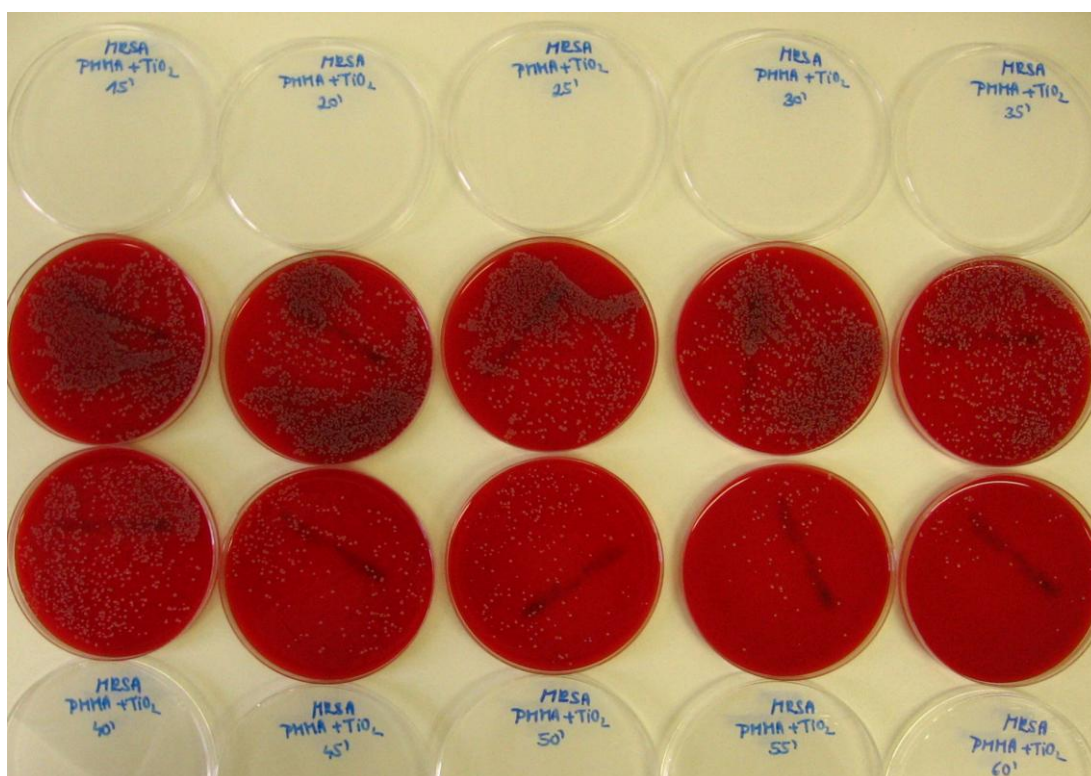
Inhibice bakteriálního kmene MRSA na nanokompozitních vrstvách AC44+BPO obsahujících nanočástice TiO₂ Precheza C a D nanosených na substrátu podložní sklo (výsledky inhibice - počty kolonií viz tabulka 11.5.4.3).

Fotoaparát FINEPIX HS 10.



Inhibice bakteriálního kmene MRSA na nanokompozitních vrstvách AC44+BPO obsahujících nanočástice TiO₂ Degussa P25 nanesených na substrátech podložní sklo (výsledky inhibice - počty kolonií viz tabulka 11.5.4.3).

Fotoaparát FINEPIX HS 10.



Inhibice bakteriálního kmene MRSA na nanokompozitních vrstvách AC44+BPO obsahujících nanočástice TiO_2 Degussa P25 nanesených na substrátu tvrzený PMMA (výsledky inhibice - počty kolonií viz tabulka 11.5.4.3).

Fotoaparát FINEPIX HS 10.